Beitrag zur Kenntnis des Methylperimidins

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Bonn

Vorgelegt von

Kurt Hess

aus Winningen (Mosel)

Bonn 1938

L. Neuendorff, Bonn, Kaiserstr. 42

Referent: Prof. Dr. *Robert Wizinger*
Korreferent: Prof. Dr. Dr. h. c. *Paul Pfeiffer*

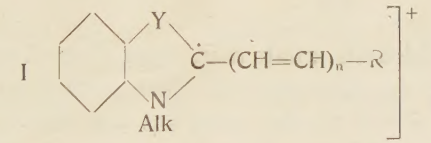
R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

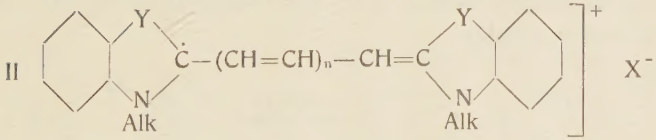
Meinen lieben Eltern!

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Robert Wizinger, auf dessen Veranlassung vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, möchte ich für seine wertvollen Anregungen und seine verständnisvolle Hilfsbereitschaft meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Theoretischer Teil.

In den letzten Jahren ist das Gebiet der Cyaninfarbstoffe in lebhafter Entwicklung begriffen. Die Hauptbedeutung dieser Farbstoffklasse liegt in ihrer Verwendung für die Photographie als Sensibilisatoren und Desensibilisatoren. Einige Vertreter wie das schöne Astraphloxin und das Astraviolett werden wegen ihres ungewöhnlich klaren leuchtenden Farbtones auch als Textilfarbstoffe viel gebraucht. Das Astragelb ist als unlösliches Komplexsalz ein guter Pigmentfarbstoff. Sehr verschiedenartige Typen dieser Farbstoffe sind synthetisiert worden. Sie werden nach den Anschauungen von Dilthey-Wizinger als Vinylencarbeniumsalze [1]) aufgefaßt. Die zwei wichtigsten Gruppen können durch folgende allgemeine Formeln wiedergegeben werden:

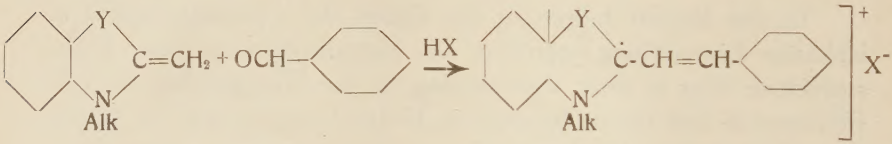




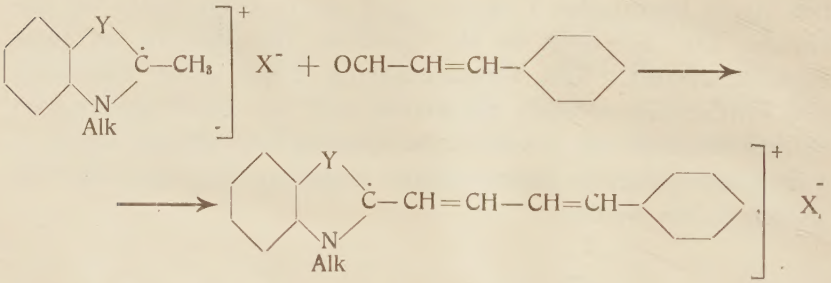
In diesen Formeln bedeutet Y: -O-, -S-, -Se- = $C(CH_3)_2$, und -CH = CH-; Alk ist ein Alkylrest; R kann sein jeder aromatische Rest mit oder ohne Substituenten, insbesondere mit Auxochromen. In den heterozyklischen Systemen können auch Substituenten jeglicher Art vorhanden sein. Der Benzolrest kann auch durch den Naphtalinkern

ersetzt werden. n ist eine beliebige ganze Zahl von 0—5. Die Synthese der Farbstoffe, in denen n größer ist als 5 steht noch aus.

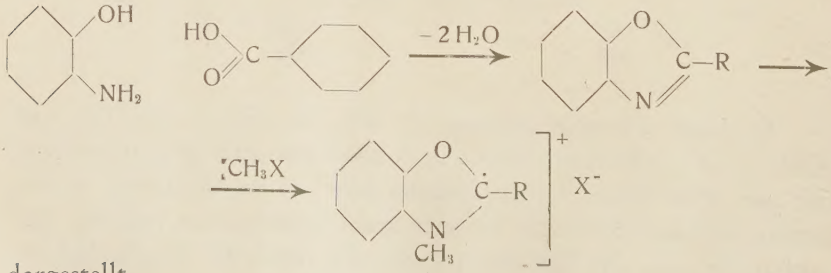
Die Farbstoffe der Formel I werden erhalten durch Kondensation von heterozyklischen Äthylenen bzw. den entsprechenden Methylcarbeniumsalzen mit Benzaldehyd und seinen Derivaten, Zimtaldehyden oder noch höheren Adelhyden, z. B.:



oder

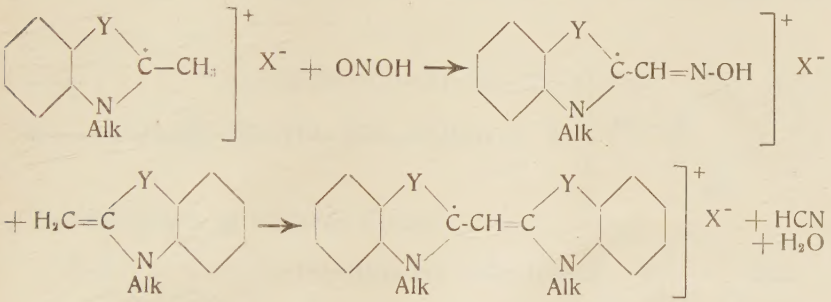


Im Falle des Benzaldehyds erhält man dann einen Cyaninfarbstoff mit n = 1, in jenem des Zimtaldehyds einen solchen mit n = 2 usw. Die Farbstoffe mit n = 0 werden nicht aus den Äthylenen, sondern auf eine ganz andere Weise, z. B. aus o-Aminophenol und aromatischen Säuren wie folgt:



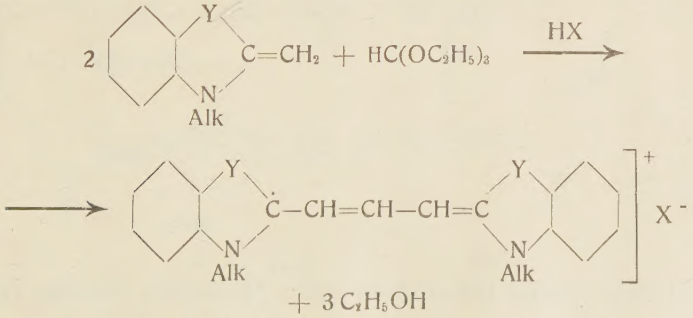
dargestellt.

Die Farbstoffe der Gruppe II erhält man durch Umsatz von 2 Molekülen Äthylen oder Methylcarbeniumsalz mit einem Molekül salpetriger Säure nach folgendem Reaktionsmechanismus:

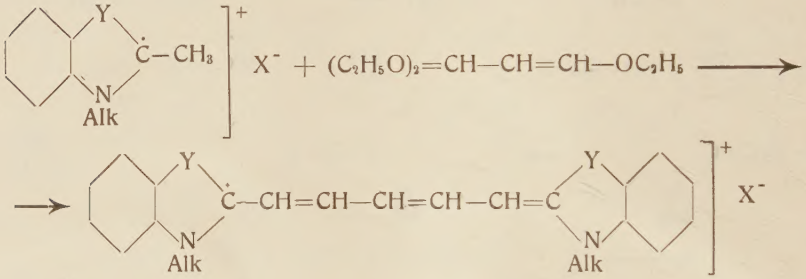


Zuerst reagiert 1 Molekül Methylcarbeniumsalz mit salpetriger Säure unter Bildung eines Oxims, das sich dann weiter mit einem Molekül Äthylen unter Austritt von Blausäure zu dem betreffenden Monomethinfarbstoff mit n = 0 (Monovinylencarbeniumsalz) umsetzt.

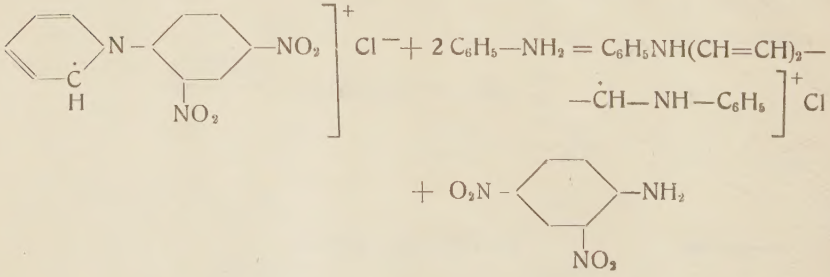
Die Farbstoffe mit n = 1 entstehen aus 2 Molekülen Äthylen und Orthoameisensäurerester oder Jodoform. Es sind die Trimethine (Divinylencarbeniumsalze). Die Synthese verläuft wie folgt:



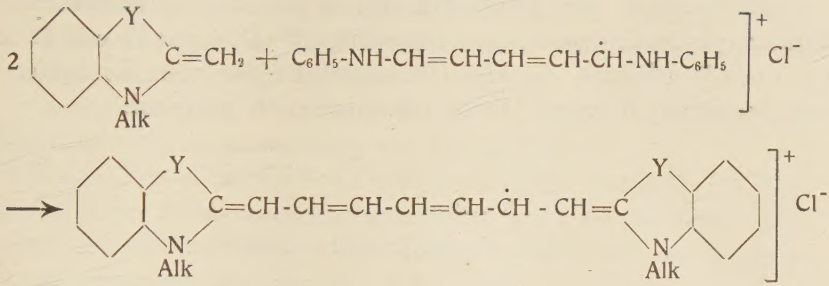
Die Farbstoffe mit n = 2, die Pentamethine (Trivinylencarbeniumsalze), werden aus 2 Molekülen Äthylen und geeigneten Derivaten des Malondialhedyds gebildet, z. B. aus dem Acetal seiner Enolform: $(C_2H_5O)_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}OC_2H_5$:



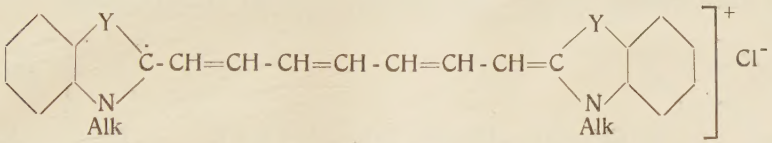
Die Farbstoffe mit n = 3, die Heptamethine (Tetravinylencarbeniumsalze), entstehen aus 2 Molekülen Äthylen und bestimmten Derivaten des Glutaconaldehyds, z. B. seinem salzsauren Anilid, welches aus dem Additionsprodukt von Dinitrochlorbenzol an Pyridin und Anilin leicht zugänglich ist:



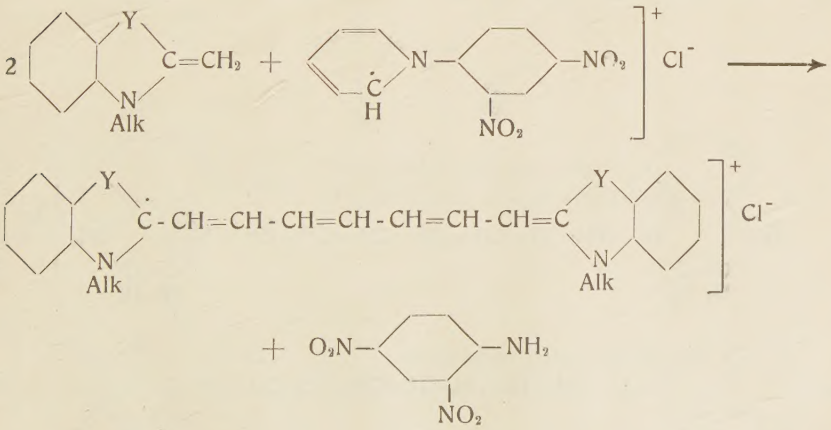
Dieses salzsaure Anilid liefert dann mit 2 Molekülen Äthylen Heptamethincyanin unter Abspaltung von 2 Molekülen Anilin:



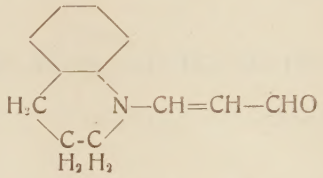
Zweckmäßiger ist folgende Formel:



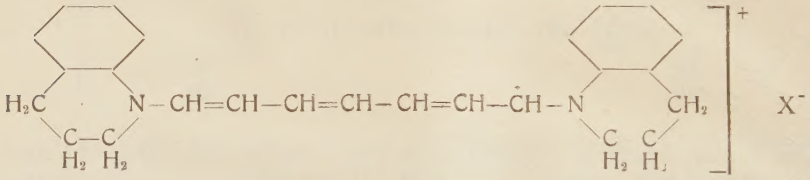
Die beiden Formeln symbolisieren zwei verschiedene Möglichkeiten der Elektronenverteilung innerhalb des Moleküls. In vielen Fällen kann auch das Additionsprodukt von Dinitrochlorbenzol an Pyridin selbst genommen werden. Dann gilt folgendes Reaktionsschema:



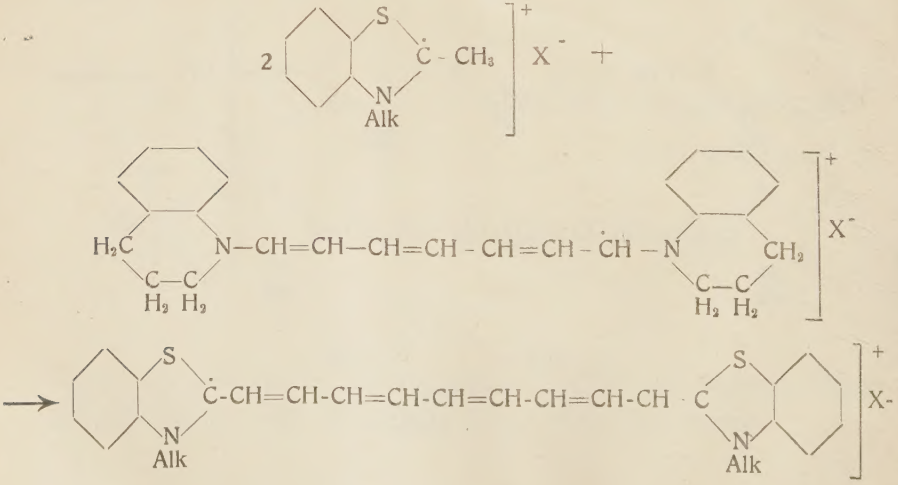
Die Synthese der Farbstoffe mit n = 4, der Nonamethine (Pentavinylencarbeniumsalze) ist neuerdings W. Dieterle und O. Riester[2]) gelungen. Sie konnten, ausgehend von dem bis dahin nicht bekannten Aldehyd: Tetrahydrochinolin--N-propenal:



durch Einwirkenlassen von Malonsäure unter bestimmten Bedingungen einen intensiv blauen Heptamethinfarbstoff synthetisieren:

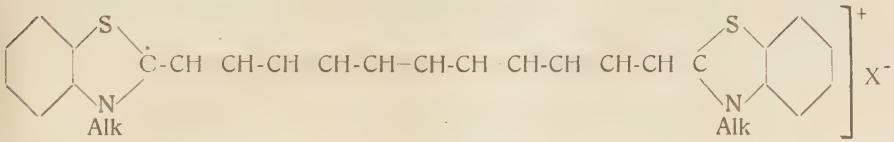


Dieser Heptamethinfarbstoff liefert mit 2 Molekülen Methylbenzthiazolcarbeniumsalzen einen Nonamethinfabstoff:

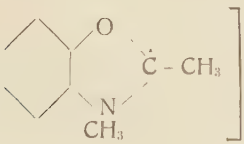


unter Austritt von 2 Molekülen Tetrahydrochinolin. Dieser Farbstoff ist als Sensibilisator für das Ultrarot wichtig. Sein Sensibilisierungsmaximum liegt bei etwa 950 mμ.

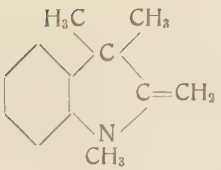
Undekamethine, Farbstoffe mit n = 5, entstehen analog den Nonamethinen bei Anwendung von Glutaconsäure:
HOOC—CH_2—CH=CH—COOH anstelle der Malonsäure [2]). Das Gebiet dieser Hexavinylencarbeniumsalze wird zurzeit noch bearbeitet. Erhalten wurde aber z. B. folgender Farbstoff mit Sensibilisierungsmaximum von ca. 1050 mμ.



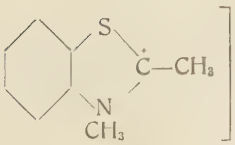
Zur Synthese dieser Farbstoffklasse wurden bisher folgende Heterozyklen und einige ihrer Substitutionsprodukte verwandt:



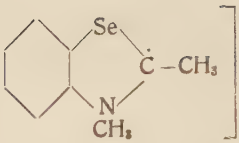
Methylbenzoxazoljodmethylat



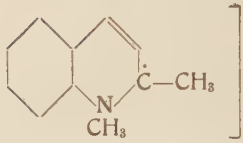
Trimethylmethylindolenin
(Fischer-Base, Astraphloxin-Base)



Methybenzthiazoljodmethylat

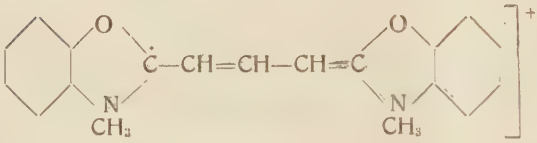


Methylselenazoljodmethylat

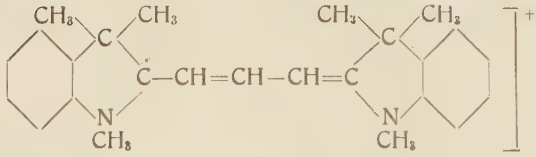


N-Methylchinaldiniumsalz

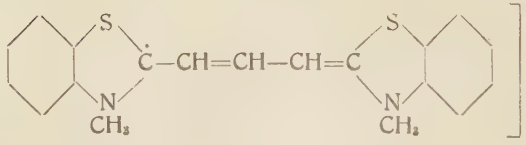
Durch Kondensation mit Orthoameisenester z. B. werden daraus folgende wichtige Farbstoffe (Tricyanine) erhalten [3]); (I = Absorptionsmaximum, II bedeutet den Farbton des hundertteiligen Farbkreises nach Ostwald)



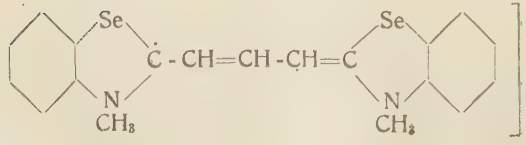
Oxazolgelb
I = 485 mμ
II = 12 (goldgelb)



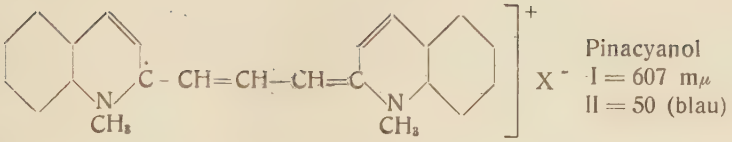
Indoleninrot (Astra-
I = 546 mμ [phoxin
II = 34 (carminrot)



Thiazolpurpur
I = 558 mμ
II = 41 (violettrot)



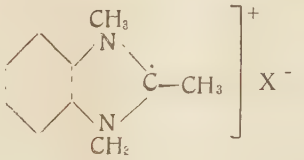
Selenazolpurpur
I = 575 mμ
II = 43 (violettrot)



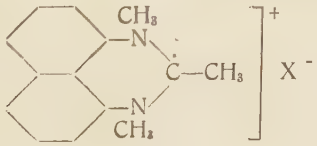
Pinacyanol
I = 607 mμ
II = 50 (blau)

Diese kurze Übersicht zeigt, daß der hellste Farbton bei den Oxazolderivaten vorliegt. Wir finden diese Regelmäßigkeit bei allen anderen Typen von Methinfarbstoffen.

Bisher waren Methinfarbstoffe mit 2 Aminogruppen im heterozyklischen Ringsystem, also Methine aus vollständig alkylierten Imidazolen z. B. aus Trimethylbenzimidazoliumsalzen:

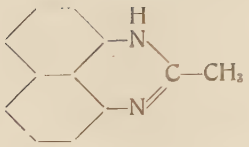


oder auch verwandten Systemen wie Trimethylperimidinsalzen:



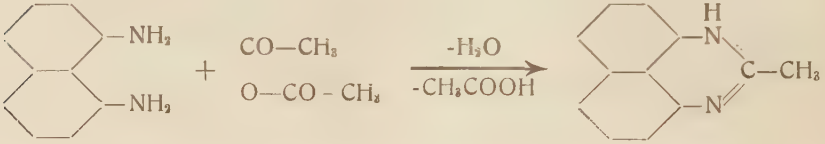
unbekannt. Besonders interessant war die Frage nach der Farbe, der Hydrolysenbeständigkeit und dem Sensibilisiervermögen derartiger Farbstoffe. Bei dem gegenwärtigen Stande der Erkenntnis war zu erwarten, daß diese Farbstoffe noch heller sein würden als die der Oxazolreihe.

In der vorliegenden Arbeit sollten nun Methine hergestellt werden aus Trimethylperimidinsalzen, die bisher unbekannt waren. Beschrieben ist indessen das 2-Methylperimidin von F. Sachs[4]):



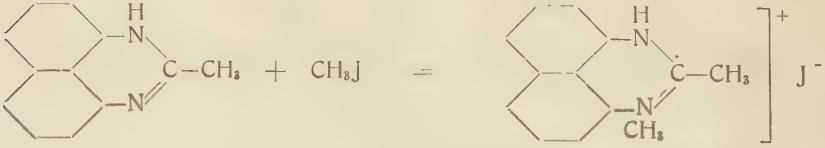
Gelb-grüne Nadeln
F = 210°

Es ist leicht zugänglich aus 1,8 Naphtylendiamin und Essigsäure-Anhydrid. Die Reaktion verläuft stürmisch, sodaß während des Reaktionsverlaufs abgekühlt werden muß. Sie führt zu fast quantitativen Ausbeuten.



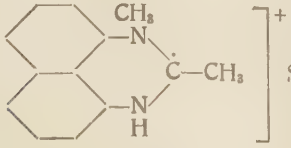
Dagegen sind die Methylierungsprodukte des Methylperimidins noch nicht beschrieben.

Die Methylierungsversuche wurden erst mit Methyljodid durchgeführt. Das Jodmethylat wurde durch längeres Kochen der Komponenten in Toluol erhalten:



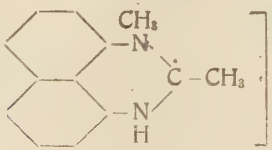
Gelb-grüne Nadeln. F. = 390—400°.

Wesentlich einfacher wurde das Dimethylperimidinsalz mit Dimethylsulfat erhalten. Nach Zugabe des Dimethylsulfats zur heißen Lösung des Methylperimidins in Toluol, fiel sofort das-methylschwefelsaure Salz aus:



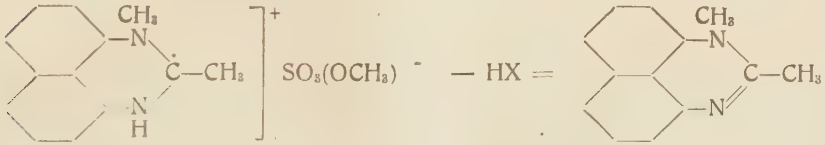
Gelbgrüne Nadeln
F = 135°

Durch Fällen mit Überchlorsäure wurde aus diesem methylschwefelsaurem Salz aus Methanol das entsprechende Perchlorat erhalten:



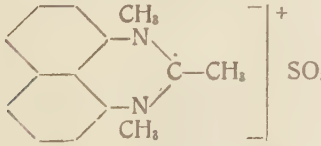
Gelb-grüne Nadeln
Zersp. = 266°

Zur Darstellung des Dimethylperimidins wurde von dem in Wasser leicht löslichen Dimethylperimidinmethylsulfat ausgegangen. Bei Zusatz von Natronlauge zur wässrigen Lösung dieses Salzes fällt das freie Dimethylperimidin aus:



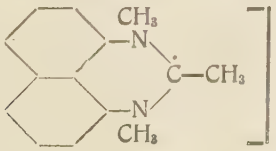
Hellgrüne Nadeln. F = 90°

Die so gewonnene freie Dimethylperimidinbase läßt sich nun leicht weiter methylieren. Aus ihrer benzolischen Lösung fällt beim Erhitzen auf Zugabe von Dimethylsulfat nach kurzer Zeit das methylschwefelsaure Trimethylperimidin aus:



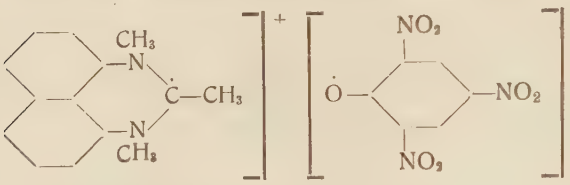
Gelb-grüne Nadeln
F = 198°

Dieses in Wasser leicht lösliche Salz wurde nun in alkoholischer Lösung mit Überchlorsäure in das schwerlösliche Perchlorat überführt:



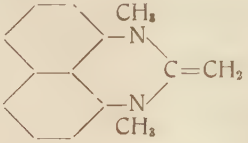
Gelb-grüne Nadeln
Zersp. = 312°

Aus der wässrigen Lösung des Methylsulfats konnte mit Natriumpikrat das Trimethylperimidinpikrat erhalten werden:

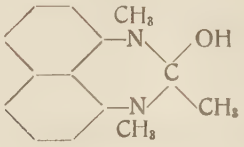


Hellgelbe Nadeln
Zersp. = 208—10°

Es wurde nun versucht, durch Säureabspaltung aus diesen Salzen zu dem freien Äthylen zu kommen:



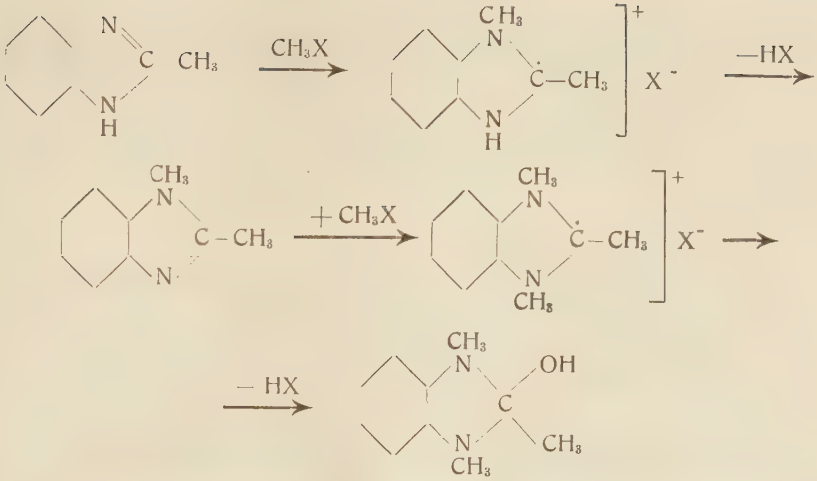
Die Säureabspaltung wurde zunächst versucht ausgehend vom Trimethylperimidinperchlorat. Mit Pyridin konnte nur das Perchlorat zurückerhalten werden, dagegen lieferte eine ätherische Natriummethylatlösung ein säurefreies Produkt. Die Analysenwerte ergaben die Summenformel: $C_{14}H_{16}ON_2$. Statt des Äthylens: $C_{14}H_{14}N_2$ wurde also ein wasserhaltiges Produkt erhalten. Diesem wurde zunächst — mit Vorbehalt — folgende nächstliegende Konstitutionsformel zugeschrieben:



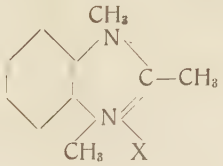
Trimethylperimidinbase
Weiße Nadeln
F = 123°

Dieselbe Substanz wurde auch mit Natronlauge aus der wässrigen Lösung des Trimethylperimidinmethylsulfats erhalten.

O. Fischer hat analog eine vollständige Methylierung beim 2-Methylperimidin beschrieben.[5]) Auch hier geht die Methylierung ebenso vor sich:

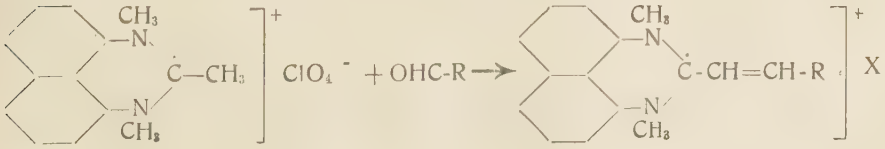


Gleiche Ergebnisse wurden erhalten bei der Methylierung der im Benzolring substituierten Benzimidazole [6]) und bei der des einfachen Imidazols [7]) Die Autoren fassen die Imidazolsalze als Ammoniumsalze auf:



nehmen aber für die Base die oben angegebene Carbinolstruktur an.

Mit dem Trimethylperimidinperchlorat wurden nun Kondensationsversuche mit einfachen aromatischen Aldehyden angestellt zur Synthese einiger Monovinylencarbeniumsalze, in der Erwartung, daß folgende Reaktion sich vollziehen würde:



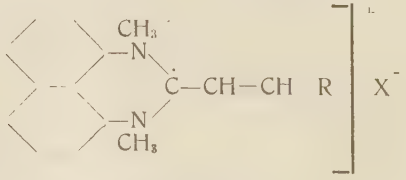
Die Versuche in alkalischem und schwach saurem Medium führten jedoch nicht zum Ziel. In stark saurem Medium — in konz. Schwefelsäure oder einem Säuregemisch von 5 ccm Eisessig, 2 ccm 60%iger Überchlorsäure und 5 ccm Essigsäure-Anhydrid — traten tiefe und intensive Halochromiefarben auf. Folgende Farbreaktionen wurden beobachtet:

mit o-Nitrobenzaldehyd: weinrot
„ Benzaldehyd: rot
„ Piperonal: erst grün, dann blau
„ Vanillin: erst grün, blau, dann rot
„ p-Dimethylaminobenzaldehyd: violett.

Daß Dimethylaminobenzaldehyd nur violett ergibt, erklärt sich durch die bekannte Ausschaltung der Dimethylaminogruppe durch Ammoniumsalzbildung.

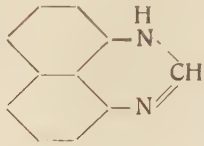
Zwei dieser Kondensationsprodukte konnten als amorphe Pulver durch längeres Stehen im Säuregemisch erhalten werden, und zwar die des Piperonals und Vanillins. Das erste ist ein blaues Pulver, das sich in Essigsäure-Anhydrid mit tiefblauer Farbe löst. Das zweite ist grün und wird mit Essigsäure-Anhydrid rasch rot. (Durch Ausschaltung der HO-Gruppe infolge Acetylierung.) Beide Hydrolysieren schon beim Eingießen in Eisessig.

Beim gegenwärtigen Stand der Erkenntnis läßt sich schon mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit ableiten, daß Methine der Konstitution:



höchsten gelb (R = —C_6H_5) bis rot (R = —C_6H_4—$N(CH_3)_2$) gefärbt sein können. Die Reaktion muß also anderes verlaufen sein.

Es zeigte sich auch, daß analoge Kondensationsversuche mit Methylperimidin und vor allem auch mit dem einfachen Perimidin:



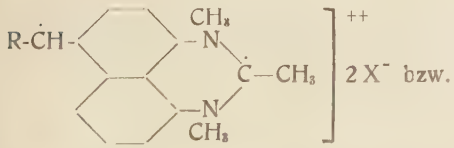
Grüne Nadeln [8])
F = 226°

dieselben Halochromiefarben ergaben und zwar:

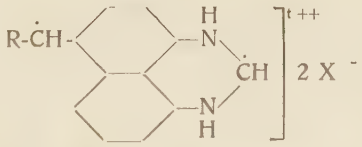
mit o-Nitrobenzaldehyd: weinrot
„ Benzaldehyd: rot
„ Piperonal: grün
„ Vanillin: über grün, blau n. rot
„ p-Dimethylaminobenzaldehyd: violett.

Alle Halochromiefarben sind sehr hydrolysenunbeständig. Sie verschwinden schon beim Eingießen in Eisessig.

Diese Versuche zeigten also, daß 1. die Reaktion nicht an den beiden N-Atomen und 2. auch nicht an der am C-Atom ständigen CH_3-Gruppe stattgefunden hatte. Es liegt also nahe, daß der Naphtalinkern mit den Aldehyden reagiert hatte unter Bildung von Farbstoffen folgender Typen:



2 X^- bzw.

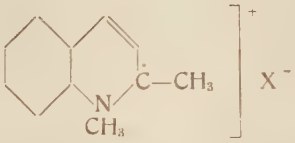


2 X^-

Für Farbstoffe dieser Konstitution — es handelt sich ja um Phenylnaphtyl-methanfarbstoffe — ist sowohl die tiefe Farbe wie die Hydrolysenempfindlichkeit verständlich.

Diese Kondensationsversuche beweisen, daß die Trimethylperimidinsalze weder in alkalischer noch in saurer Lösung an der CH_3-Gruppe kondensieren. Daß in saurer Lösung keine Kondensation ein-

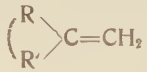
treten kann, ist erklärlich wegen der starken Positivierung des C-Atom durch zwei —N(CH_3)-Gruppen. Schon die N-Methylchinaldiniumsalze:



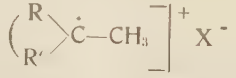
in denen das C-Atom nur durch eine —N(CH_3)-Gruppe positiviert ist, kondensieren in saurer Lösung sehr schlecht. Je stärker nämlich in einem Äthylen das α-C-Atom positiviert ist, umso beständiger sind seine Methylcarbeniumsalze [9]), so daß bei sehr starker Positivierung — z. B. bei den Trimethylperimidinsalzen — das H-Atom in der CH_3-Gruppe so unbeweglich ist, daß eine Kondensation nicht eintreten kann.

Bezüglich der Reaktionsfähigkeit einseitig positivierender Äthylene und der entsprechenden Methylcarbeniumsalze gelten folgende Regeln:

Je stärker positivierend in einem Äthylen:



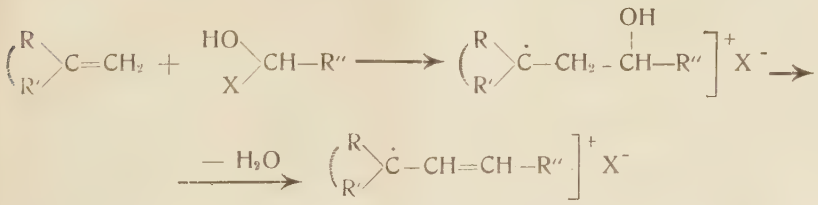
die Radikale R und R' wirken, umso größer ist seine Additionsfähigkeit für Säuren unter Bildung von Methylcarbeniumsalzen. Die Beständigkeit dieser Methylcarbeniumsalze



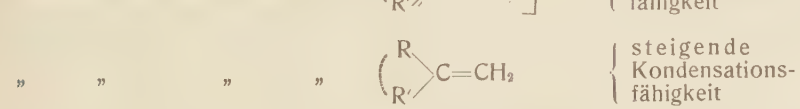
nimmt also mit steigender Positivierung des α-C-Atoms zu. Es sind also in einem Methylcarbeniumsalz aus einem stark positivierten Äthylen die Wasserstoffatome der Methylgruppe fester gebunden als in einem Methylcarbeniumsalz aus einem schwach positivierten Äthylen. Die festere Bindung der H-Atome in der Methylgruppe

ist gleichbedeutend mit geringerer Beweglichkeit und Reaktionsfähigkeit und somit auch geringerer Kondensationsfähigkeit mit Aldehyden usw.

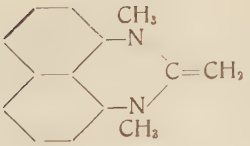
Umgekehrt ist es bei den freien Äthylenen. Wie schon gesagt, nimmt mit steigender Positivierung die Additionsfähigkeit für Säuren zu. Aber nicht nur für Säuren, sondern ganz allgemein steigt die Additionsfähigkeit für AX im gleichen Sinne. Hierbei bedeutet A ein Atom oder eine Gruppe, die sich an ein Äthylenkohlenstoffatom nichtionoid addieren kann, und X ein Atom oder eine Gruppe, welche ein negatives Ion zu bilden vermag. Im gleichen Sinne nimmt auch die Kondensationsfähigkeit mit Aldehyden bzw. deren funktionellen Derivaten zu, denn der Kondensation muß notwendigerweise eine Addition vorausgehen:



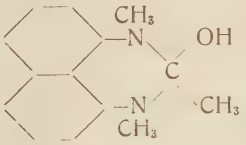
Die Beziehungen zwischen Positivierung und Kondensationsfähigkeit lassen sich kurz dahingehend zusammenfassen:



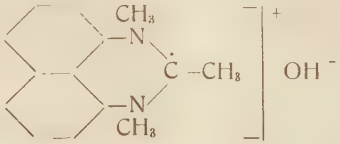
Es ist also durchaus verständlich, daß die Versuche mit der CH_3-Gruppe der Trimethylperimidinsalze zu kondensieren ergebnislos verliefen. Es wäre aber zu erwarten, daß bei Gegenwart säurebindender Mittel glatt Kondensation erfolgen müßte, denn dann sollte das sehr stark positivierte freie Äthylen entstehen:



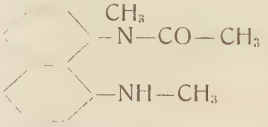
Die Versuchsergebnisse zeigten aber, daß statt des Äthylens die wasserhaltige Base entsteht. Die Konstitutionsformel:



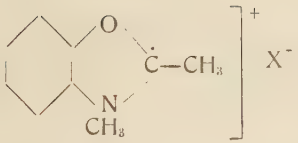
ist aber schon deshalb wenig wahrscheinlich, weil eine so gebaute Verbindung als ionisierte Base vorliegen müßte:



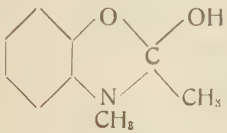
Sie müßte also wasserlöslich und benzolunlöslich sein. Die wässrige Lösung müßte stark alkalisch reagieren. Sie löst sich aber in Benzol, Äther und Ligroin leicht, und in Wasser ist sie unlöslich. Es liegt daher nahe, daß eine Ringsprengung stattgefunden hat unter Bildung folgender isomerer Verbindung:



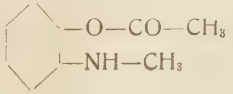
Eine analoge Rinsprengung finden wir bei den N-Methylbenzoxazolsalzen:



welche mit Alkalien nicht die Base:

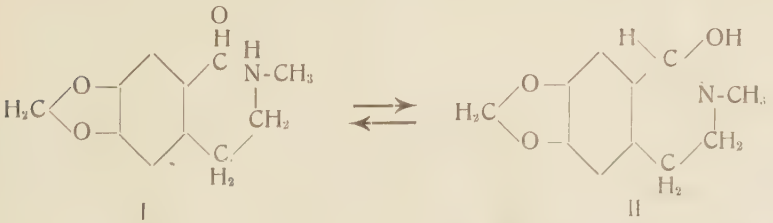


sondern das isomere ringoffene Produkt:



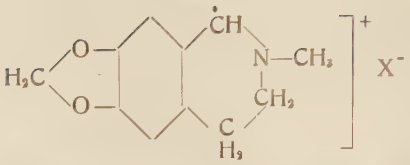
liefern. Diese Oxazolringsprengung ist sogar der beste Weg zur Darstellung des N-Methyl-o-amidophenols. (Photographischer Entwickler.) Hier und ebenso bei der Trimethylperimidinbase vollzieht sich also eine tautomere Umlagerung. Es darf als wahrscheinlich angenommen werden, daß in Lösung neben der ringoffenen Form auch die ringgeschlossene Form vorhanden ist, allerdings nur in äußerst geringem Umfange.

Wir finden eine genau analoge Tautomerie bei dem Alkaloid Hydrastinin, dessen beide isomere Formen:



I II

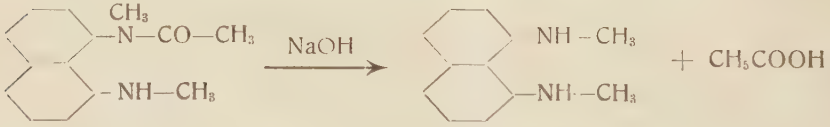
und zwar die Carbinolbase II, als Derivat des Tetrahydroisochinolins, in die tautomere Aldehydform I übergeht. Mit Säuren bilden sich unter Ringschluß und Wasseraustritt Salze der Isochinolinform:



Gleiche Verhältnisse liegen vor bei den Alkaloiden Berberin und Cotarnin. Auch hier entstehen mit Alkalien unter Ringöffnung Aldehyde, die mit Säuren unter Ringschluß wieder in heterozyklische Carbeniumsalze übergehen.

Es wurde nun bei der Trimethylperimidinbase versucht, auch diese beiden tautomere Formen nachweisen zu können. Zunächst wurde festgestellt, daß mit Säuren unter Wasseraustritt die Trimethylperimidinsalze wieder entstehen; so wurde mit Überchlorsäure das wasserfreie Perchlorat zurückgewonnen.

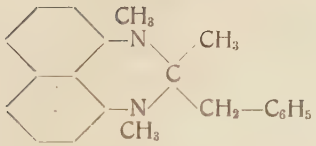
Mit Natronlauge wurde nun versucht die ringoffene Form nachzuweisen, in der Vermutung, daß eventuell folgende Reaktion stattfinden könnte:



Es konnte aber trotz zweistündigem Erhitzen in konz. Lauge nur die Trimethylperimidinbase zurückgewonnen werden.

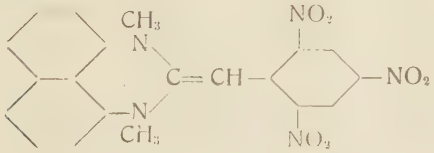
Durch Einwirken von einer Grignardverbindung (Benzylmagnesiumchlorid) sollte nun entschieden werden, ob die Carbinol oder die ringoffene Form vorliegt. Läge die Carbinolform vor, so würde Benzylmagnesiumchlorid mit der OH-Gruppe reagieren. Mit Säuren entstände dann daraus wieder das entsprechende Trimethylperimidinsalz. Bei der ringoffenen Form könnte das Benzylmagnesiumchlorid an der -CO-Gruppe angreifen; dann entstände allerdings mit Säuren auch wieder ein Ringschluß.

Ein Produkt folgender Formel müßte erhalten werden:



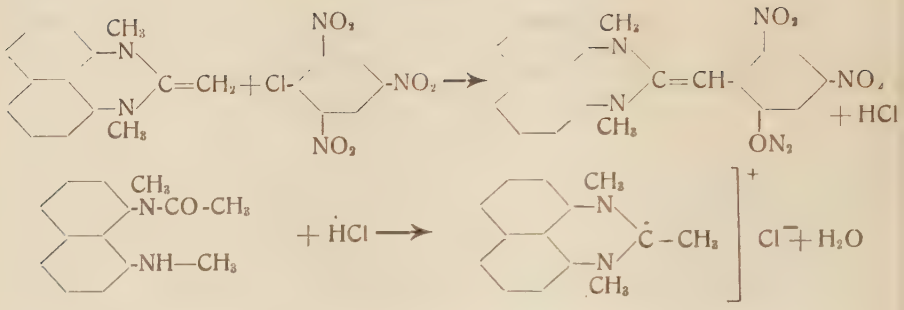
Die Versuche zeigten nun, daß, obwohl mit einem 6—8fachen Überschuß an Grignardverbindung gearbeitet wurde, und ein 2. Versuch mit dem bei 140° siedenden Dibutyläther durchgeführt wurde, die Trimethylperimidinbase mit dem Grignardreagenz nicht reagiert hatte. Bei beiden Versuchen konnte nur das Ausgangsprodukt in Form des Trimethylperimidinperchlorats wieder gewonnen werden. Aus diesen negativen Versuchen kann ein bindender Schluß nicht gezogen werden.

Umso überraschender war dann allerdings, daß die Trimethylperimidinbase ganz leicht mit Trinitrochlorbenzol reagierte. Durch Kochen der beiden Komponenten in trocknem Benzol entstand sofort ein roter Farbstoff, in dem kein Chlor nachzuweisen war. Die Analysen ergaben die Summenformel: $C_{20}H_{15}O_6N_5$, das heißt, es war unter Austritt von Wasser und Chlorwasserstoff ein Äthylenfarbstoff folgender Formel entstanden:

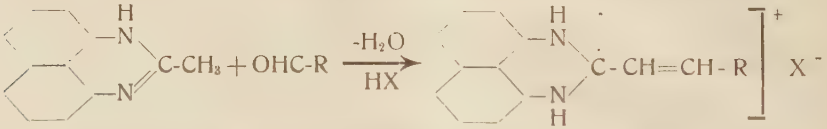


Dunkelrote Kristalle.
Zersp. = 280°.

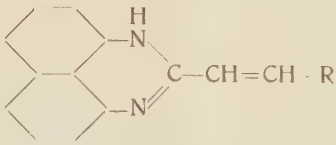
Dieses Versuchsergebnis deutet darauf hin, daß in der heißen benzolischen Lösung das Wasserabspaltungsprodukt aus der Base, das Methylen-dihydroperimidin, vorhanden ist. Wie alle einseitig stark positivierten Äthylene vermag es Trinitrochlorbenzol zu addieren. Ein zweites Molekül Trimethylperimidinbase dient als säurebindendes Mittel:



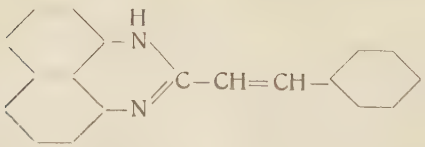
Es wurde nun versucht, von dem Methylperimidin ausgehend, durch Kondensation mit aromatischen Aldehyden zu Methinfarbstoffen zu gelangen und zwar nach folgendem Reaktionsschema:



Daraus sollten durch Säureabspaltung folgende Styrylperimidine erhalten werden:



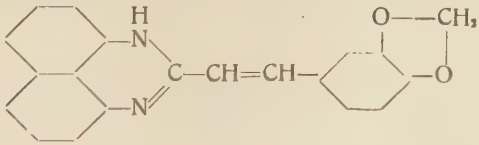
F. Sachs hat das einfache Styrylperimidin beschrieben: [10])



Dunkelrote Kristalle.
F = 136°.

das aus 1,8-Naphtylendiamin und Zimtsäurechlorid erhalten wird. Es entsteht zuerst das Chlorid, aus dem dann durch wässriges Ammoniak die Base in Freiheit gesetzt wird. Die Versuche wurden wiederholt. Die Angaben von F. Sachs konnten bestätigt werden;

nur das Chlorid ist in Wasser schwerer löslich, als es aus der Beschreibung Sachs hervorzugehen scheint. Außerdem konnte auf analogem Wege mit Piperonylacrylsäurechlorid und Naphtylendiamin das 3,4-Methylendioxystyrylperimidin gefaßt werden:



Rote Nadeln.
F = 249/50°.

Als Salze dieser Base wurden isoliert: Das salzsaure Salz (F = 280—300) und das Perchlorat. Zersp. = 306—7°. Beide sind gegenüber der freien Base nur orange gefärbt.

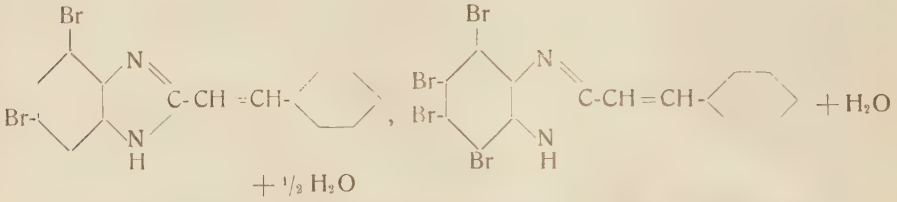
Vom Methylperimidin ausgehend, müßte man nach obigem Reaktionsschema mit den Aldehyden zu denselben Produkten gelangen. Es wurde nun festgestellt, daß Methylperimidin mit den Aldehyden in Essigsäure-Anhydrid kondensierte, und zwar leicht nach kurzem Erhitzen der Komponenten. Nach dem Erkalten fiel in den meisten Fällen das Acetat aus, das in das Perchlorat überführt wurde. Durch kurzes Aufkochen in Pyridin konnte aus allen Salzen das säurefreie Produkt erhalten werden. Mit folgenden Aldehyden konnten so Kondensationsprodukte mit Methylperimidin gefaßt werden: Mit o-Nitrobenzaldehyd, p-Chlorbenzaldehyd, Benzaldehyd, Salicylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd, Anisaldehyd, Vanillin und Piperonal.

Der Vergleich der Produkte aus Benzaldehyd und Piperonal ergab überraschenderweise k e i n e Übereinstimmung mit den aus Naphthylendiamin und Zimtsäurechlorid bzw. Piperonylacrylsäurechlorid gewonnenen Verbindungen. Obwohl die Lösungsfarben und Löslichkeiten gleich zu sein schienen, stimmten die Schmelzpunkte nicht überein. Das Kondensationsprodukt des Benzaldehyds schmilzt bei 182—3°; das Styrylperimidin bei 136°. Der Mischschmelzpunkt ergab eine Depression von 14° (122°). Das Kondensationsprodukt von Methylperimidin mit Piperonal zeigt einen Smp. von 237°; das Methylendioxystyrylperimidin dagegen einen solchen von 249/50°. Die Mischprobe ergab eine Depression von 19—20° (217—18°). Die

Analysen zeigten, daß sich die Substanzen von den entsprechenden Styrylperimidinen durch einen Mehrgehalt von einem Molekül Wasser unterscheiden.

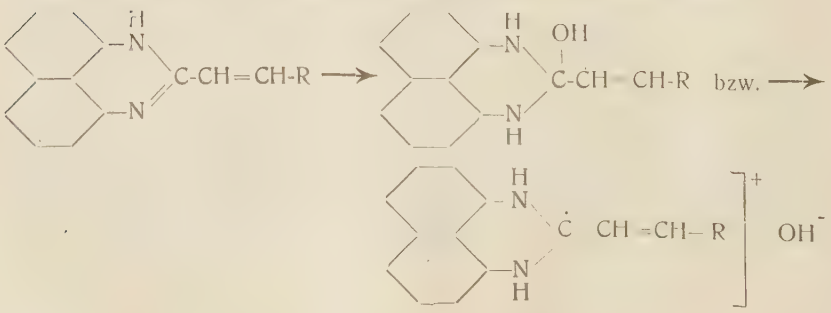
Beim Durchanalysieren der übrigen Kondensationsprodukte wurde der gleiche Wassergehalt bei allen gefunden. Außerdem war die OH-Gruppe der Oxyaldehyde acetyliert.

Beim Literaturstudium wurde nun festgestellt, daß auch bei den analogen Versuchen in der Reihe des Methylbenzimidazols ebenfalls wasserhaltige Verbindungen resultierten. Z. B.: [11])



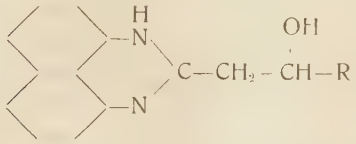
Über die Art der Bindung der Elemente des Wassers ist zunächst nichts bekannt. Folgende Möglichkeiten sind in Betracht zu ziehen:

1. Kristallwassergehalt.
   Diese Annahme hatten die Bearbeiter der Imidazole ausgesprochen. Dagegen spricht jedoch die Tatsache, daß alle Produkte, auch durch scharfes Trocknen, sich nicht veränderten. Der Wassergehalt konnte z. B. beim Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd nicht einmal durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid entfernt werden.
2. Addition von Wasser an die C — N-Doppelbindung:

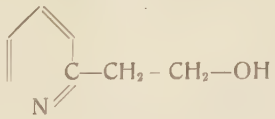


Eine so gebaute Verbindung müßte als ionisierte Base vorliegen, das heißt, sie müßte wasserlöslich und Benzol unlöslich sein. Die Lösungsproben zeigten jedoch das Gegenteil.

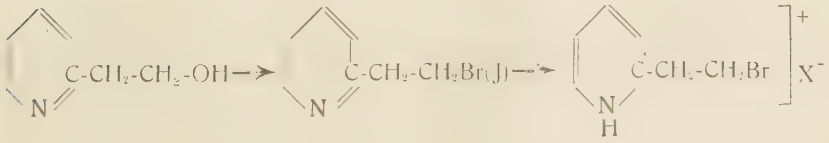
3. Ringsprengung analog der Trimethylperimidinbase:
Dagegen spricht aber die Tatsache, daß ein Nachweis der Aminogruppe mit Benzoylchlorid nicht geglückt ist. Es entstand bei den Kondensationsprodukten mit o-Nitrobenzaldehyd und Vanillin immer wieder das Ausgangsprodukt.
4. Folgende Alkinformel:



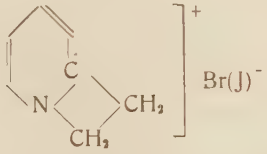
In der Literatur sind Alkine des Picolins und Chinaldins beschrieben: Sie werden aus diesen durch Kondensation mit den entsprechenden Aldehyden dargestellt. Sie sind außerordentlich beständig. So verliert z. B. das Methylolpicolin: [12])



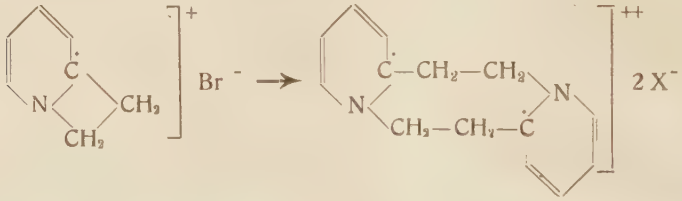
erst beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure bis 180° seinen Wassergehalt. Besonders interessant ist sein Verhalten gegen Brom- und Jodwasserstoff. Es entsteht zunächst ein wasserfreies öliges Bromid bzw. Jodid. Beide zeigen basische Eigenschaften und bilden z. B. mit Pikrinsäure und Platinchlorwasserstoffsäure wohl definierte Salze: [13])



Bei längerem Stehen gehen die Basen in feste salzartige Isomere über:



Die Verfasser nehmen hier Bildung eines Vierringes an.[14]) (Es könnte allerdings auch ein Achterring vorliegen.)



Auch das Benzylolpicolin[15]) zeigt ähnliche Eigenschaften. Seine Salze, z. B. das Pikrat, Bromhydrat und goldsaure Salz sind wasserhaltig.[16]) Ähnliche Verhältnisse treffen wir bei den Alkinen des Chinaldins.

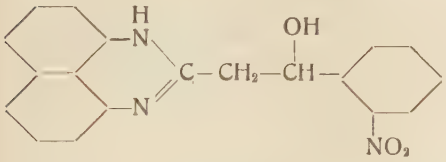
Bemerkenswert ist nun, daß aus o-Nitrozimtsäurechlorid und Naphtylendiamin das gleiche Produkt erhalten wird, wie aus Methylperimidin und o-Nitrobenzaldehyd.

Nitrozimtsäurechlorid ist in der Literatur noch nicht beschrieben. Es ist leicht erhältlich aus der Säure und Thionylchlorid. Das zuerst entstandene salzsaure Salz des Kondensationsproduktes mit Naphtylendiamin wurde ins Perchlorat überführt. Dieses ist vollkommen identisch mit dem Perchlorat aus Methylperimidin und o-Nitrobenzaldehyd, wie Aussehen und Lösungsversuche und auch Mischschmelzpunkt bewiesen. Nach dem Abspalten der Säure entstand in beiden Fällen dasselbe Produkt, welches Wasser enthielt.

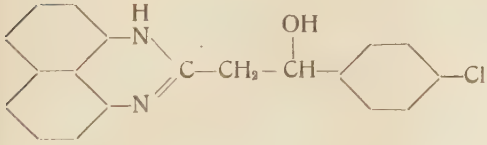
Dieses Ergebnis beweist ganz eindeutig, daß die Aldehyde tatsächlich in der CH_3-Gruppe angreifen, was noch dadurch bekräftigt

wird, daß das einfache Perimidin unter gleichen Bedingungen n i ch t mit Adelhyden reagiert.

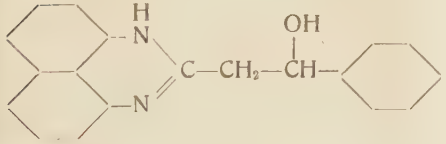
Somit kann die Alkinstruktur als gesichert gelten, und es sind den Kondensationsprodukten folgende Formeln zuzuschreiben:



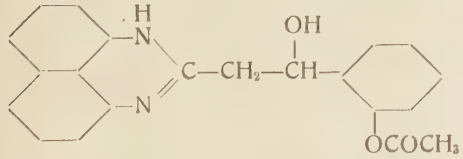
2-Nitrophenyl-methyl-perimidinalkin.
Braunrote Nadeln.
F = 205°.



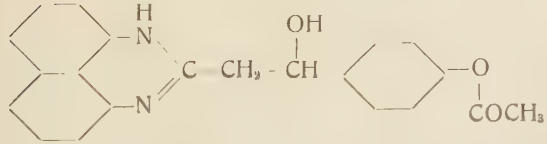
4-Chlorphenyl-methyl-perimidinalkin
Rote Prismen.
F = 232°.



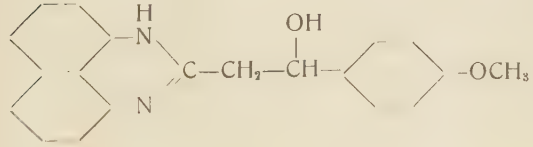
Phenyl-methylperimidin-alkin.
Kleine rote Nadeln.
F = 182/3°.



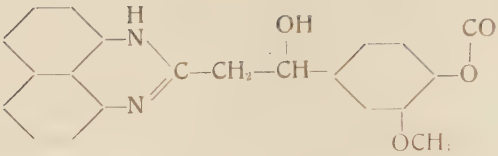
2-Acetoxyphenyl-methyl-perimidinalkin.
Rote Nadeln.
F = 112°



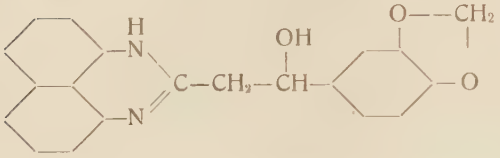
4-Acetophenyl-methyl-perimidinalkin.
Rote Nadeln.
F = 202/4°.



4-Methoxyphenyl-methyl-perimidinalkin.
Orange-rote Nadeln.
F = 223°.

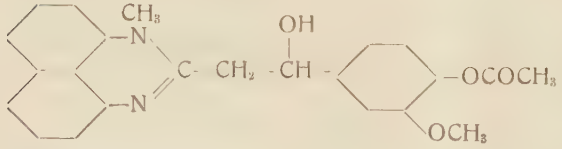


3-Methoxy-4-acetoxy-phenyl-methylperimidin-alkin.
Rote Nadeln.
F = 151°.



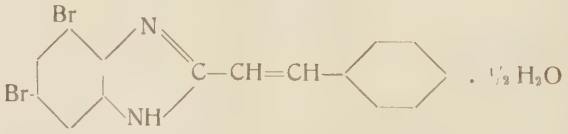
3,4-Methylendioxyphenyl-methylperimidinalkin.
Hellrote Nadeln.
F = 237°.

Nun wurden noch einige Kondensationsprodukte mit Dimethyl-perimidin dargestellt und zwar zunächst mit o-Nitrobenzaldehyd und Vanillin. Die Analyse zeigt beim Vanillin Acetylierung und einen Mehrgehalt von Wasser. Es liegt also auch hier ein Alkin und zwar folgender Formel vor:



3-Methoxy-
-4-acetoxyphenyl-di-methyl-perimidin-alkin.
Hellrote Prismen.
F = 211°.

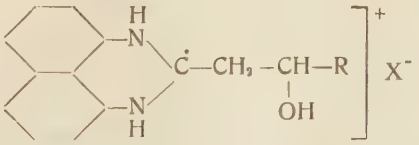
Beim o-Nitrobenzaldehyd ergab die Analyse einen Mehrgehalt von ½ Molekül Wasser, analog zu: [11])



Ob hier Molekülverbindungen von Styrylbenzimidazol und Alkin, bzw. Nitrophenylperimidin oder Alkinäther vorliegen, sei dahingestellt.

Außerdem wurden Perchlorate aus Dimethylperimidin und Benzaldehyd, Salicylaldehyd und Piperonal isoliert.

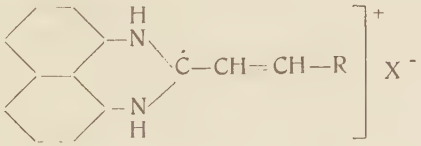
Die Analysen sprechen hier für wasserfreie Substanzen. Die gleiche merkwürdige Tatsache wurde bei den Salzen der Alkine aus Methylperimidin festgestellt. Gewiß sind die Unterschiede in den errechneten Analysenzahlen für wasserhaltige und wasserfreie Salze nicht sehr groß und liegen fast innerhalb der Fehlergrenze. In einigen Fällen deuten die Analysen auf einen Wassergehalt hin, und zwar bei dem Acetat und dem Perchlorat aus Vanillin. Für diese Salze dürfte folgende Struktur angenommen werden:



In einigen Fällen liegen die Analysenergebnisse zwischen den Werten. In Anbetracht der geringen Unterschiede konnte eine Entscheidung mit Sicherheit nicht gefällt werden.

In der Mehrzahl der Fälle sprechen die Analysen jedoch für die wasserfreien Salze.

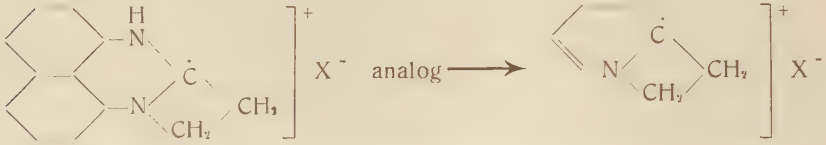
Der nächste Gedanke wäre, den wasserfreien Salzen folgende Konstitution zuzuschreiben:



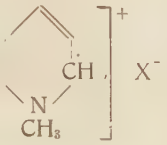
Dann müßte also bei der Salzbildung Abspaltung von Wasser an der Seitenkette eintreten. Dagegen sprechen folgende Tatsachen:

1. Es müßten bei der Säureabspaltung die Sachs'schen Produkte entstehen.
2. Die relativ große Beständigkeit der Alkine, die durch bloßes Ansäuren bei gewöhnlicher Temperatur nicht wasserfrei werden.

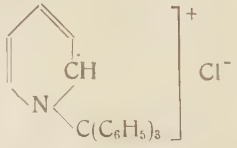
Es liegt hier ein sehr interessantes Problem vor. Es erscheint denkbar, daß bei den Salzen der Alkine sich ein ähnlicher Ringschluß ereignet wie bei den Salzen des Pikolylalkins: [14])



Daß mit Alkalien bei unseren Perimidinsalzen Ringsprengung wieder eintritt unter Rückbildung der Alkine, erscheint durchaus denkbar, da ja die Vierer-Ringe unbeständig sind und zudem noch ein aromatischer Rest vorhanden ist. Denn durch diese Reste wird die Haftfestigkeit der Methylgruppe am N-Atom herabgesetzt. Während zum Beispiel in dem N-Methylpyridinchlorhydrat:



mit Alkali die Methylgruppe nicht abgespalten wird, zerfällt das Anlagerungsprodukt von Pyridin an Triphenylchlormethan:



bereits mit Wasser in Triphenylcarbinol und Pyridin bzw. dessen Chlorhydrat.

Bei diesem Deutungsversuch handelt es sich zunächst noch um eine Hypothese. Die systematische Untersuchung wäre reizvoll, würde jedoch den Rahmen dieser Arbeit weit überschreiten.

Praktischer Teil.

AUSGANGSMATERIALIEN.

1,8 Naphtylendiamin.

Technisches 1,8 Naphtylendiamin wurde mir von der I.G. Farbenindustrie zur Verfügung gestellt. Es wurde — wenn nicht als Rohprodukt weiter verarbeitet — in Alkohol in der Kälte gelöst. Nach Zugabe der doppelten Wassermenge fällt es nach kurzem Stehen in rötlichen Nadeln von genügender Reinheit aus. F = 62°.

Methylperimidin. (Nach F. Sachs.) [1])

40 g des technischen 1,8 Naphtylendiamins werden in etwas Eisessig aufgeschlämmt. Dann werden unter Kühlung in kleinen Mengen 25 g Essigsäure-Anhydrid hinzugegeben. Das Diamin löst sich unter Erwärmen auf. Ist die Reaktion beendet, so wird die rote Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Abkühlen wird durch Einleiten von Chlorwasserstoff das salzsaure Salz des Perimidins gefällt. Der amorphe Niederschlag wird in heißem Wasser gelöst und von Verunreinigungen durch Filtrieren befreit. Zur heißen Lösung wird sodann bis zur alkalischen Reaktion Ammoniak gegeben. Die freie Base fällt amorph als grauer Niederschlag aus. Sie wird in 300 ccm Methanol durch Erwärmen gelöst, die Lösung mit etwas Tierkohle gereinigt und filtriert. Durch Zugabe der doppelten Wassermenge fällt das Methylperimidin in schönen gelbgrünen Nadeln aus.

F = 210°. Ausbeute: ca 40 g.

Zur Analyse wird das Methylperimidin aus Toluol umkristallisiert. F = 213°, gelbgrüne Nadeln.

0,1379 g Subst. — 18,6 ccm N_2 ($t=22^0$, $p=756$ mm) [4])
22,87 mg Subst. — 11,28 mg H_2O + 66,27 mg CO_2

$C_{12}H_{10}N_2$: Ber. C = 79,14% Gef. C = 79,06%
H = 5,48% H = 5,52%
N = 15,38% N = 15,46%

Perimidin.

Aus 1,8 Naphtylendiamin und einem sechsfachen Überschuß von Ameisensäure. (Nach F. Sachs. [8]).)

Aldehyde.

p- und o-Nitrobenzaldehyd, p-Chlorbenzaldehyd, Salicylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd, Piperonal und p-Dimethylaminobenzaldehyd wurden mir liebenswürdigerweise von Prof. Dr. Wizinger zur Verfügung gestellt.

Desgleichen: 2,4,6-*Trinitrochlorbenzol.*

Zimtsäurechlorid.

Aus Zimtsäure und Phosphorpentachlorid. [17])

Piperonylacrylsäure, — chlorid.

Piperonylacrylsäure überließ mir Herr Prof. Dr. R. Wizinger. Sie wurde mit Thionylchlorid in ihr Säurechlorid überführt. [18])

o-Nitrozimtsäure, -chlorid.

o-Nitrozimtsäure wurde aus Malonsäure und o-Nitrobenzaldehyd gewonnen. [19]) Ihr Säurechlorid wurde durch Kochen der Säure in einem Überschuß von Thionylchlorid erhalten. Nach beendigter Reaktion wurde das überschüssige Thionylchlorid abgesaugt und das Säurechlorid durch Lösen in Benzol und Einengen in Form von weißen Nadeln erhalten.

$F = 60^0$.

1,2-Dimethylperimidinjodid.

5 g Methylperimidin werden in der Hitze in 200 ccm trocknem Toluol gelöst und zu der heißen Lösung 10 g Methyljodid hinzugegeben. Nach 2 std. Erhitzen fallen gelbgrüne Kristallnadeln aus. Ausbeute: 4 g. F = 390 — 400°.

Löslich in Methanol, in Wasser und Eisessig schwer löslich, unlöslich in Äther und Benzol.

26,22 mg Subst. — 2,00 ccm N_2(t=18°,p=759mm)
$C_{13}H_{13}N_2J$: Ber. 8,65% N_2 Gef. 8,92%.

Die Methylierung kann auch durchgeführt werden durch 4 std. Erhitzen der Komponenten im Bombenrohr in Methanol (5 g Methylperimidin, 8 g Jodmethyl, 10 ccm Methanol) auf 100—110°. Die Ausbeuten sind sehr gut, doch ist das Produkt Polyjodid haltig. Dies stört jedoch bei der Darstellung des freien Dimethylperimidins nicht.

1,2-Dimethylperimidinmethylsulfat.

10 g Methylperimidin werden in der Hitze in 300 ccm trocknem Toluol gelöst und zu der kochenden Lösung werden in kleinen Mengen innerhalb weniger Minuten 15 g frisch destilliertes Dimethylsulfat hinzugegeben. Nach kurzem Aufkochen fällt das Additionsprodukt in Form von gelbgrünen Nadeln aus. Es wird abfiltriert, und mit Benzol nachgewaschen. Es ist löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Chloroform und Aceton, unlöslich in Benzol, Äther, Toluol und Ligroin. Umkristallisiert wird aus Chloroform. Ausbeute: 15 g. F = 135°.

23,33 mg Subst. — 1,88 ccm (t=22°, p= 754 mm)
$C_{13}H_{13}N_2/CH_3O(SO_3)$: Ber. 9,08% N_2 Gef. 9,21% N_2.

1,2-Dimethylperimidinperchlorat.

Eine Probe des Dimethylperimidinmethylsulfats löst man in Methanol. Zu der heißen Lösung gibt man etwas mehr als die berechnete Menge 60%-iger Überchlorsäure. Das bedeutend schwerer

lösliche Perchlorat fällt aus. Durch Umkristallisieren aus Methanol erhält man es in schönen gelbgrünen Nadeln. Zersp. = 266°.

Leicht löslich in Pyridin, schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, unlöslich in Äther, Benzol und Wasser. Das Salz kann unzersetzt aus Pyridin umkristallisiert werden.

35,68 mg Subst. — 2,93 ccm N_2(t=21°,p=754mm)
$C_{13}H_{13}N_2/ClO_4$: Ber. 9,45% N_2 Gef. 9,42% N_2

1,2-Dimethylperimidin.

15 g methylschwefelsaures 1,2-Dimethylperimidin werden in 200 ccm Wasser gelöst und etwa auf 80° erhitzt. Zu der Lösung wird eine solche von 10 g Natriumhydroxyd in 100 ccm Wasser hinzugefügt. Die Lösung trügt sich und das Säureabspaltungsprodukt fällt ölig aus; es wird aber beim Erkalten fest. Man löst es durch Erwärmen in 200 ccm Alkohol und fällt es mit ebensoviel kaltem Wasser wieder aus. Die Mischung ist erst trübe, doch fällt das Dimethylperimidin nach kurzem Stehen in hellgrünen Nadeln aus.

F = 90°. Ausbeute des Rohproduktes: 10 g.

Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, Pyridin und Äther; unlöslich in Wasser, mit konz. Schwefelsäure zeigt es gelbe Halochromie. Zur Analyse wird es aus Ligroin umkristallisiert.

26,95 mg Subst. — 15,27 mg H_2O + 78,01 mg CO_2
23,88 mg Subst. — 2,90 ccm N_2(t=21°, p=755 mm)

$C_{13}H_{12}N_2$:	Ber. C = 79,55%	Gef. C 78,95%
	H = 6,13%	H 6,33%
	N 14,28%	N = 13,95%

(Die Fehler der Analysen dürften vielleicht auf den Wassergehalt der Substanz zurückzuführen sein, der schwer zu entfernen ist.)

Trimethylperimidinmethylsulfat.

10 g Dimethylperimidin werden in der Hitze in 200 ccm trocknem Benzol gelöst. Zu der siedenden Lösung werden in kleinen Mengen innerhalb von einigen Minuten 15 g frisch destilliertes

Dimethylsulfat gegeben. Nach kurzem Aufkochen auf dem Wasserbad fällt das Additionsprodukt in Form von gelben Nadeln aus. Es wird noch etwa ½ Std. erhitzt, nach dem Erkalten abfiltriert und mit Benzol ausgewaschen.

Ausbeute: 12 g.

Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer löslich in Pyridin, Aceton und Chloroform, unlöslich in Benzol, Toluol und Äther. Mit konz. Schwefelsäure zeigt es hellgrüne Halochromie. Zur Analyse wird es aus Chloroform umkristallisiert: Gelbgrüne Nadeln. F. = 198°.

29,32 mg Subst. — 2,26 ccm N_2(t=19°, p=757 mm)
$C_{14}H_{15}N_2/CH_3O(SO_3)$: Ber. 8,70% N_2 Gef. 8,94%.

Trimethylperimidinperchlorat.

Trimethylperimidinmethylsulfat wird in heißem Alkohol gelöst und zu dieser heißen Lösung etwas mehr als die berechnete Menge 20%ige Überchlorsäure zugegeben. Das Perchlorat fällt sofort in kleinen hellgelben Nadeln aus.

Schwer löslich in Methanol, Eisessig, Pyridin; unlöslich in Benzol, Äther und Wasser. Mit konz. Schwefelsäure gelbe Lösung. Zur Analyse wird es aus Methanol umkristallisiert:

Gelbgrüne Nadeln. Zersp. = 312°. Ausbeute: 10 g.

21,52 mg Subst. — 1,75 ccm N_2(t=21°, p=750 mm)
$C_{14}H_{15}N_2/ClO_4$: Ber. 9,03% N_2 Gef. 9,28% N_2.

Trimethylperimidinpikrat.

Trimethylperimidinmethylsulfat wird in Wasser gelöst und in der Hitze eine heiße Lösung von Natriumpikrat in Wasser hinzugefügt. Das pikrinsaure Salz fällt sofort in hellgelben Nadeln aus. Es wird aus Wasser umkristallisiert.

F = 208—10°.

In der Hitze löslich in Eisessig, Alkohol, Pyridin und Wasser; unlöslich in Benzol und Äther; in konz. Schwefelsäure: gelbe Lösung.

12,76 mg Subst. — 1,74 ccm N_2(t=19°, p=760 mm)
$C_{14}H_{15}N_2/C_6H_2O(NO_2)_3$: Ber. 15,93% N_2 Gef. 15,90% N_2.

Trimethylperimidinbase.

5 g Trimethylperimidinperchlorat werden in 150 ccm trocknem Äther aufgeschlämmt und nach Zugabe von 18 ccm Natriummethylatlösung (1 ccm enthält 0,025 g Na) ½ Std. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung trübt sich nach einiger Zeit. Das Salz löst sich alsbald auf. Nach dem Erkalten wird die Lösung filtriert und der Äther abgedampft. Es bleibt ein brauner Sirup zurück. Er wird mehrmals mit tiefsiedendem Ligroin aufgekocht und die vereinigten Auszüge eingeengt, bis sich das Säureabspaltungsprodukt ausscheidet. Es wird mit Alkohol aufgenommen und die alkoholische Lösung bis zur bleibenden Trübung mit Wasser versetzt. Nach einiger Zeit haben sich Nadeln abgeschieden. Sie werden nochmals umgefällt.

Weiße Nadeln. F = 123°. Ausbeute: 2 g.

Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther, Pyridin. In Eisessig und Schwefelsäure: gelbe Lösung; in Wasser unlöslich. Die Lösung in Benzol, Äther und Pyridin zeigt blaue Fluoreszenz.

22,89 mg Subst. — 14,40 mg H_2O + 61,85 mg CO_2
24,46 mg Subst. — 2,64 ccm N_2(t=24°, p=754 mm)

$C_{14}H_{16}ON_2$:	Ber. C = 73,70%	Gf. C = 73,69%
	H = 7,02%	H = 7,04%
	N = 12,28%	N = 12,26%

Der von der Extraktion mit Ligroin hinterbleibende Rückstand wird nach einiger Zeit fest. Er wird mit Methanol aufgekocht und die Lösung heiß filtriert. In dem Filtrat bilden sich gelbe Nadeln, die sich bei 306—10° unter Schwarzfärbung zersetzen und sich als untersetztes Perchlorat erweisen (rund 2 g).

Auch aus der wässrigen Lösung des Trimethylperimidinmethylsulfats erhält man nach Zugabe von Natronlauge obige Trimethylperimidinbase. Sie ist allerdings nicht so rein wie die aus dem Perchlorat gewonnene Base.

Trimethylperimidinperchlorat und Vanillin.

0,8 g Trimethylperimidinperchlorat werden mit 0,8 g Vanillin in einer Mischung von 10 ccm Eisessig, 10 ccm Essigsäure-Anhydrid und 2 ccm 60%ige Überchlorsäure aufgeschlämmt und einige Tage stehen lassen. Die erst grüne Lösung wird nach dem Auflösen rot und nach Zugabe einiger Tropfen Äther fällt ein rotes amorphes Kondensationsprodukt auf. Es wird abfiltriert und durch mehrmaliges Ausziehen mit Äther vor dem Verschmieren bewahrt.

Leicht löslich in Essigsäure-Anhydrid mit roter Farbe, in Pyridin rot-orange, in konz. Schwefelsäure blau-grün; schlecht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Benzol, Äther und Wasser.

Trimethylperimidinperchlorat und Piperonal.

0,8 g Trimethylperimidinperchlorat und 0,8 g Piperonal werden in der Kälte in einem Gemisch von 10 ccm Eisessig, 10 ccm Essigsäure-Anhydrid und 2 ccm 60%iger Überchlorsäure aufgeschlämmt und einige Tage stehen lassen. Die erst grüne Aufschlämmung löst sich bald mit blauer Farbe auf und dann fällt ein blaues amorphes Produkt aus. Es wird in Essigsäure-Anhydrid in der Kälte gelöst und dann mit Äther wieder ausgefällt.

Leicht löslich in Essigsäure-Anhydrid, Eisessig, konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe, in Pyridin rot, unlöslich in Äther, Benzol, Alkohol und Wasser. Hydrolysiert in Eisessig.

Trimethylperimidinbase und alkoholische Natronlauge.

Man löst etwas Trimethylperimidinbase in Alkohol, fügt einige Tropfen Natronlauge hinzu und kocht 2 Std. Nach dem Verdünnen mit Wasser erhält man nach einiger Zeit weiße Nadeln. F = 123°. Mischschmelzpunkt zeigt keine Depression.

Versetzt man die alkoholische Lösung in der Hitze mit etwas Überchlorsäure, so entsteht sofort ein hellgelber kristalliner Niederschlag. Zersp. = 310°. (Trimethylperimidinperchlorat.)

Trimethylperimidinbase und Benzylmagnesiumchlorid.

Zu einer ätherischen Lösung von Benzylmagnesiumchlorid aus 0,6 g Magnesium und 2,8 g Benzylchlorid fügt man eine Lösung von 1,5 g Trimethylperimidinbase in 100 ccm Benzol. (Grignardverbindung in 3—4fachem Überschuß.) Eine merkliche Reaktion tritt nicht ein. Nach Zugabe der Benzollösung wird noch etwa 18 Std. erhitzt. Die Lösung zeigt bis auf eine Trübung keinerlei wesentliche Veränderung. Dann wird vorsichtig mit Eiswasser zersetzt. Die wässrige Schicht wird gelb. Der Kolbeninhalt wird mehrmals ausgeäthert und die vereinigten Auszüge eingeengt. Es hinterbleibt jedoch kein nennenswerter Rückstand. Der gelbe wässrige Auszug wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Aus diesem angesäuerten Auszug läßt sich mit Äther nichts extrahieren. Die Säurelösung wird dann mit 20%iger Überchlorsäure versetzt. Es entsteht sofort ein hellgelber feinkristalliner Niederschlag, der aus Methanol in gelbgrünen Nadeln auskristallisiert. Zersp. = 310—12°. (Trimethylperimidinperchlorat.)

Auch ein Versuch mit einer Lösung von Benzylmagesiumchlorid in Dibutyläther (Sdp. = 140°) ergibt nach sechsstündiger Erhitzung unter Rückfluß das gleiche Ergebnis. Bei diesem Versuch wird ein 12-facher Überschuß an Grignard-Verbindung angewandt. Der Dibutyläther wird im Vakuum bei 55—60° bis auf wenige ccm Lösung eingedampft.

Trimethylperimidinbase und Pikrylchlorid.

0,3 g Trimethylperimidinbase werden mit 0,15 g Pikrylchlorid in trockenem Benzol gelöst. Es tritt sofort eine Rotfärbung auf. Es wird noch etwa ½ Stunde zum gelinden Sieden erhitzt und nach dem Erkalten filtriert. Ein gelbgrünes Produkt bleibt zurück. Dieses wird mit Alkohol ausgewaschen und aufgekocht. Die Aufschlämmung wird heiß filtriert und gut mit heißem Alkohol ausgewaschen. Man erhält so dunkelrote Kristalle. Die Substanz ist chlorfrei.

Zersp. = 280°.

Löslich in Pyridin und Eisessig, unlöslich in Benzol, Äther, Alkohol und Wasser, in konz. Schwefelsäure rote Lösung.

21,27 mg Subst. — 6,92 mg H_2O + 44,40 mg CO_2
24,14 mg Subst. — 3,44 ccm N_2(t=21°, p=765 mm).

$C_{20}H_{15}O_6N_5$:	Ber. C =	57,08%	Gef. C =	56,90%
	H =	3,56%	H =	3,64%
	N =	16,63%	N =	16,59%

Styrylperimidinchlorhydrat. [10])

2 g Naphtylendiamin werden mit 2,2 g Zimtsäurechlorid gut vermischt und auf dem Wasserbad gelinde erwärmt. Es tritt sofort Reaktion ein. Das rotgefärbte Kondensationsprodukt wird mehrmals mit Alkohol aufgekocht, und in die vereinigten Filtrate wird trocknes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Nach dem Einengen der Lösung fällt das Hydrochlorid in schönen roten Prismen aus.

Zersp. = 210—30°.

Löslich in Alkohol und Pyridin mit roter Farbe, schwer löslich in Eisessig und Wasser, unlöslich in Benzol und Äther. Mit konz. Schwefelsäure: Rotfärbung.

Styrylperimidin. [10])

Eine wässrige Aufschlämmung des salzsauren Salzes kocht man kurze Zeit mit etwas Ammoniak auf. Der Niederschlag wird abfiltriert und nach dem Trocknen auf Ton mit Benzol aufgenommen. Mit Ligroin gefällt, erhält man die freie Base in Form von schönen roten Kristallen. Gereinigt durch Umfällen aus Benzol/Ligroin. F = 136°.

Löslich in Eisessig, Pyridin, Alkohol, Benzol, schwer löslich in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser, mit konz. Schwefelsäure: rote Lösung.

Die Säureabspaltung mit Pyridin führte zu demselben Ergebnis.

3,4-Methylendioxystyrylperimidinchlorhydrat.

1,6 g Naphtylendiamin werden in Benzol gelöst. Zu der heißen Lösung wird eine solche von 2,1 g Piperonylacrylsäurechlorid in Benzol gegeben. Es fällt sofort ein roter amorpher Niederschlag aus, der nach kurzem Aufkochen abfiltriert und getrocknet wird. Er wird durch Aufkochen in Eisessig von einem farblosen Produkt befreit, das nach kurzem Stehen wieder auskristallisiert. Das rote Kondensationsprodukt bleibt in Eisessig ungelöst. Es wird aus Ameisensäure umkristallisiert. Orange Nadeln. F = 280—300°.

Löslich in Pyridin, schwer löslich in Eisessig und Methanol, unlöslich in Benzol, Äther und Wasser, in konz. Schwefelsäure: rote Lösung.

62,99 mg Subst. — 3,94 ccm N_2(t=21°, p=771 mm)
$C_{20}H_{15}N_2O_2/Cl \cdot HCOOH$: Ber. 7,07% Gef. 7,34%.

3,4-Methylendioxystyrylperimidin.

Das salzsaure Salz des Kondensationsproduktes löst man in der Hitze in Pyridin und kocht einige Minuten leicht auf. Nach Zugabe von Wasser fällt ein chlorfreies Produkt in Form von roten Nadeln aus. Es wird in Benzol gelöst und in der Hitze mit Ligroin gefällt. F = 249—50°.

Löslich in Pyridin, Eisessig, Benzol, Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser, mit konz. Schwefelsäure: hellgrüne Halochromie.

20,39 mg Subst. — 8,41 mg H_2O + 57,03 mg CO_2
$C_{20}H_{14}O_2N_2$: Ber. C = 76,40% Gef. C = 76,28%
H = 4,46% H = 4,61%

Perchlorat aus Methylperimidin und o-Nitrobenzaldehyd.

1,8 g Methylperimidin und 1,5 g o-Nitrobenzaldehyd werden in der Hitze in 15 ccm Essigsäure-Anhydrid gelöst. Die Lösung wird 15 Min. leicht zum Sieden erhitzt. Sie wird gleich weinrot. Nach längerem Stehen scheiden sich dunkelrote Kristalle ab. Sie werden in der Hitze in 30 ccm Eisessig gelöst, und in der Wärme

1 ccm 60%ige Überchlorsäure hinzugegeben. Aus der roten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Perchlorat in Form dunkelroter Nadeln aus. Es wird aus Nitromethan umkristallisiert.

Zersp. = 319°. Ausbeute: 0,6 g.

Löslich in Pyridin und Alkohol mit roter Farbe, schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol und Wasser. In konz. Schwefelsäure löst es sich rotorange.

0,2100 g Subst. — 0,0709 g AgCl.

$C_{19}H_{14}O_2N_3/ClO_4$: Ber. 8,56% Gef. 8,35%.

2-Nitrophenyl-methylperimidinalkin.

Das Perchlorat wird in Methanol/Pyridin-Lösung etwa ½ Std. leicht erhitzt. Nach Zugabe von Wasser fällt in der Kälte ein braunrotes kristallines Produkt aus. Es wird mehrmals aus Methanol/Wasser umgefällt. Braunrote Nadeln. F = 205°.

Leicht löslich in Pyridin, Eisessig, Alkohol, Benzol mit weinroter Farbe. In Äther ist es schlecht löslich, unlöslich in Wasser, mit konz. Schwefelsäure: gelbe Halochromie.

29,80 mg Subst. — 11,87 mg H_2O + 74,72 mg CO_2

23,36 mg Subst. — 2,60 ccm N_2(t=21°, p=760 mm)

$C_{19}H_{15}O_3N_3$: Ber. C = 69,50% Gef. C = 68,38%

H = 4,51% H = 4,46%

N = 12,61% N = 12,87%

Perchlorat aus Methylperimidin und p-Chlorbenzaldehyd.

1,8 g Methylperimidin und 1,4 g p-Chlorbenzaldehyd werden 15 Min. mit 8 ccm Essigsäure-Anhydrid zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird intensiv rot. Nach längerem Stehen scheiden sich Kristalle ab. Diese werden abgesaugt, in Eisessig gelöst und mit Überchlorsäure ins Perchlorat überführt. Dieses ist in Eisessig fast unlöslich. Es wird aus Methanol umkristallisiert. Darin löst es sich besser, fällt jedoch nach dem Einengen erst wieder aus.

Dunkelrote Nadeln. Zersp. = 240—250°.

Gut löslich in Pyridin und Alkohol mit roter Farbe, schlecht löslich in Eisessig, unlöslich in Benzol, Äther und Wasser. Mit konz. Schwefelsäure: gelb-braune Halochromie.

87,73 mg Subst. — 59,82 mg AgCl.
$C_{19}H_{14}N_2Cl/ClO_4$: Ber. 17,27% Cl Gef. 16,94%.

4-Chlorphenyl-methylperimidinalkin.

0,6 g des Perchlorats werden in der Hitze in Pyridin gelöst und etwa 5 Min. leicht gekocht. Nach Zugabe von Wasser fällt ein amorphes rotes Produkt aus, das in Alkohol wieder gelöst wird. Es wird wiederum mit Wasser ausgefällt, getrocknet und nochmals in Alkohol gelöst. Diese Lösung wird auf dem Wasserbade eingeengt bis Kristalle sich ausscheiden.

Rote Prismen. F = 232°.

Leicht löslich mit roter Farbe in Pyridin, Alkohol, Benzol und Eisessig, schlecht löslich in Äther, unlöslich in Wasser. Mit konz. Schwefelsäure: gelb-braune Halochromie.

27,11 mg Subst. — 12,39 mg H_2O + 70,17 mg CO_2
23,34 mg Subst. — 1,82 ccm N_2(t=22°, p=740 mm).

$C_{19}H_{15}ON_2Cl$.	Ber. C = 70,78%	Gef. C = 70,59%
	H = 4,66%	H = 5,11%
	N = 8,68%	N = 8,70%

Perchlorat aus Methylperimidin und Benzaldehyd.

1,8 g Methylperimidin, 2 g Benzaldehyd und 5 ccm Essigsäure-Anhydrid werden 5 Min. leicht zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbt sich bald tiefrot. Nach längerem Stehen (2—3 Tage) hat sich ein kristalliner Niederschlag gebildet. Er wird abfiltriert und in Eisessig durch Erwärmen gelöst. In der Hitze wird dann 1 ccm 60%ige Überchlorsäure hinzugeben. Beim Erkalten fällt das Perchlorat in schönen roten Nadeln aus. Es wird aus Eisessig umkristallisiert.

Zersp. = 304—6°. Ausbeute: 0,8 g.

Löslich in Eisessig und Pyridin, mäßig löslich in Alkohol, schlecht löslich in Wasser, unlöslich in Äther und Benzol. Mit konz. Schwefelsäure: gelb-braune Halochromie.

36,41 mg Subst. — 2,54 ccm N_2(t=23°, p=737 mm)
$C_{19}H_{15}N_2/ClO_4$: Ber. 7,57% Gef. 7,77%.

Phenyl-methylperimidinalkin.

0,8 g des Perchlorats werden mit 15 ccm Methanol und 2 ccm Pyridin 5 Min. leicht zum Sieden erhitzt. Die rote Lösung wird heiß filtriert und mit 2 ccm Wasser versetzt. Es fallen hellrote kleine Nadeln aus. Sie werden mit Methanol/Wasser umgefällt. F = 182—3°. Ausbeute: 0,1 g.

Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Pyridin, Äther und Benzol. Unlöslich in Wasser, mit konz. Schwefelsäure: gelb-braune Halochromie. Mit Überchlorsäure entsteht aus der Eisessig-Lösung wieder obiges Perchlorat.

20,98 mg Subst. — 10,75 mg H_2O + 60,89 mg CO_2.
$C_{19}H_{16}ON_2$: Ber. C = 79,20% Gef. C = 79,15%
H = 5,56% H = 5,73%

Perchlorat aus Methylperimidin und Salicylaldehyd.

1,8 g Methylperimidin und 1,4 g Salicylaldehyd werden mit 6 ccm Essigsäure-Anhydrid eben bis zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird sofort tiefrot. Beim Erkalten scheiden sich rote Kristalle ab. Diese werden in Eisessig gelöst. Nach Zugabe von 1 ccm 60%iger Überchlorsäure fallen in der Kälte rote Nadeln des Perchlorats aus. Umkristallisiert aus Eisessig. An der Luft zerfallen die Nadeln in ein amorphes Pulver. Zersp. = 252—253°. Ausbeute: 0,5 g.

Löslich in Eisessig, Pyridin und Alkohol mit roter Farbe, unlöslich in Äther, Benzol und Wasser. Mit konz. Schwefelsäure: rote Lösung.

254,2 mg Subst. — 85,1 mg AgCl.
$C_{21}H_{17}O_2N_2/ClO_4$: Ber. 8,27% Cl Gef. 8,28% Cl.

2-Acetoxyphenyl-methylperimidinalkin.

0,5 g des Perchlorats werden in 30 ccm Methanol gelöst, 2 ccm Pyridin hinzugegeben und das Ganze ½ Std. am Sieden gehalten. Dann wird die doppelte Menge Wasser hinzugefügt. Die Lösung trübt sich und nach einiger Zeit haben sich rote Nadeln abgeschieden. Sie werden mehrmals aus Methanol Wasser umgefällt.

F = 112°.

Leicht löslich in Pyridin, Methanol, Eisessig, Äther und Benzol mit roter Farbe, unlöslich in Wasser, mit konz. Schwefelsäure: rotorange Halochromie.

24,30 mg Subst. — 10,96 mg H_2O + 65,15 mg CO_2

30,95 mg Subst. — 2,21 ccm N_2(t=21°, p=758 mm).

$C_{21}H_{18}O_3N_2$:	Ber. C = 72,80%		Gef. C = 73,12%	
	H = 5,21%		H = 5,04%	
	N = 8,09%		N = 8,18%	

Perchlorat aus Methylperimidin und p-Oxybenzaldehyd.

1,8 g Methylperimidin und 2 g p-Oxybenzaldehyd werden mit 6 ccm Essigsäure-Anhydrid bis zur Lösung erhitzt. Die Lösung wird intensiv rot. Nach längerem Stehen erstarrte der Kolbeninhalt zu einem Kristallbrei. Er wird abgesaugt und auf einer Tonplatte getrocknet. Dann wird die Substanz in Eisessig gelöst und mittels Überchlorsäure ins Perchlorat überführt. Dies fällt sofort in schönen roten Nadeln aus.

Zersp. = 273°.

Leicht löslich mit roter Farbe in Pyridin, Alkohol und Aceton, schlecht löslich in Eisessig und Wasser, unlöslich in Äther, Benzol, mit konz. Schwefelsäure: gelb-braune Halochromie.

37,29 mg Subst. — 2,19 ccm N_2(t=20°, p=753 mm)

$C_{21}H_{17}O_2N_2/ClO_4$:	Ber. 6,53%	Gef. 6,75%.

4-Acetoxyphenyl-methylperimidinalkin.

Das Perchlorat wird in Pyridin/Methanol 10 Min. eben bis zum Sieden erhitzt. Dann wird Wasser bis zur bleibenden Trübung

zugegeben. Nach einiger Zeit haben sich rote Nadeln abgeschieden, die mehrmals aus Methanol/Wasser umgefällt werden. F = 202—4°.

Leicht löslich mit roter Farbe in Pyridin, Alkohol, Eisessig, Benzol und Äther, unlöslich in Wasser. Mit konz. Schwefelsäure: gelbbraune Halochromie.

23,20 mg Subst. — 1,66 ccm N_2 (t=20°, p=758 mm)
$C_{21}H_{18}O_3N_2$: Ber. 8,09% Gef. 8,28%.

Perchlorat aus Methylperimidin und Anisaldehyd.

1,8 g Methylperimidin und 1,4 g Anisaldehyd werden in 6 ccm Essigsäure-Anhydrid in der Hitze gelöst und das Ganze kurze Zeit am Sieden gehalten. Die Lösung wird intensiv rot. Man läßt über Nacht stehen und am anderen Morgen saugt man die entstandenen Kristalle ab, löst sie in Eisessig und fügt einige ccm 60%iger Überchlorsäure hinzu. Man erhält so das Perchlorat des Kondensationsproduktes. Es wird aus Eisessig umkristallisiert. Rote Nadeln.

Zersp. = 265°.

Leicht löslich in Pyridin, schwer löslich in Eisessig, Alkohol, Wasser, unlöslich in Äther und Benzol. Mit konz. Schwefelsäure: gelb-orange Halochromie.

4-Methoxyphenyl-methylperimidinalkin.

0,5 g des Perchlorats werden in Pyridin gelöst. Dann wird in der Hitze bis zur bleibenden Trübung mit Wasser versetzt. Es bilden sich kleine orange-rote Nadeln, die aus Alkohol/Wasser mehrmals umgefällt werden.

F = 223°.

Leicht löslich mit oranger Farbe in Eisessig, Alkohol, Benzol, Äther und Pyridin, unlöslich in Wasser. Mit konz. Schwefelsäure: gelb-braune Halochromie.

16,82 mg Subst. — 1,30 ccm N_2(t=20°, p=741 mm)
$C_{20}H_{18}O_2N_2$: Ber. 8,81% Gef. 8,74%.

Acetat aus Methylperimidin und Vanillin.

1,8 g Methylperimidin und 2 g Vanillin werden in 8 ccm Essigsäure-Anhydrid in der Hitze gelöst und kurze Zeit gekocht. Die Lösung wird intensiv rot. Sie wird über Nacht stehen lassen. Am anderen Morgen ist das Reaktionsgemisch zu einer kristallinen Masse erstarrt. Es wird abgesaugt und auf Tonplatten getrocknet. Ausbeute: 1,3 g. Nach den Umkristallisieren aus Benzol: F=154°.

Leicht löslich in Pyridin, Eisessig, Alkohol, Benzol mit roter Farbe, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser. In konz. Schwefelsäure: rote Lösung. Die Analysenergebnisse zeigen, daß die Substanz 1 Mol Essigsäure gebunden enthält,

32,83 mg Subst. — 1,85 ccm N_2(t=24°, p=760 mm)

27,80 mg Subst. — 13,97 mg H_2O + 67,18 mg CO_2.

$C_{24}H_{24}N_2O_6$:	Ber. C = 66,10%	Gef. C = 65,90%
	H = 5,51%	H = 5,62%
	N = 6,43%	N = 6,45%

Perchlorat aus Methylperimidin und Vanillin.

Ein Teil obiger Substanz wird in Eisessig gelöst. In der Wärme wird etwas 60%ige Überchlorsäure hinzugegeben. Beim Erkalten erhält man das Perchlorat in hellroten Nadeln. Zur Analyse wird aus Eisessig umkristallisiert. Zersp. = 285°.

Leicht löslich in Pyridin, mäßig löslich in Alkohol, Nitromethan und Eisessig, unlöslich in Benzol, Äther und Wasser. Mit konz. Schwefelsäure: orange Halochromie.

225,2 mg Subst. — 65,8 mg AgCl.

$C_{22}H_{21}O_4N_2/ClO_4$: Ber. 7,44% Cl Gef. 7,23% Cl.

4-Acetoxy-3-methoxyphenyl-methylperimidinalkin .

0,2 g des obigen Acetats werden mit einer Mischung von 15 ccm Methanol und 2 ccm Pyridin kurze Zeit bis zum Sieden erhitzt. Die rote Lösung wird bis zur bleibenden Trübung mit Wasser versetzt. Nach einiger Zeit scheiden sich Kristalle aus. Sie werden mehrmals aus Methanol Wasser umgefällt. Rote Nadeln. F = 151°.

Leicht löslich in Pyridin, Eisessig, Alkohol und Benzol mit roter Farbe, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser, mit konz. Schwefelsäure: rot-braune Halochromie.

24,27 mg Subst. — 1,62 ccm N_2(t=22°, p=740 mm)
$C_{22}H_{20}O_4N_2$: Ber. 7,45% N Gef. 7,49% N.

Perchlorat aus Methylperimidin und Piperonal.

1,8 g Methylperimidin und 2 g Piperonal werden mit 8 ccm Essigsäure-Anhydrid bis zur Lösung erhitzt und über Nacht stehenlassen. Am anderen Morgen werden einige Tropfen Äther hinzugegeben; darauf bildet sich im Laufe einiger Stunden in roter kristalliner Niederschlag, der abfiltriert und in Eisessig gelöst wird. Nach Zugabe von 60%iger Überchlorsäure fällt das Perchlorat aus. Es wird aus Ameisensäure umkristallisiert. Rote Nadeln, die sich oberhalb von 340° zersetzen.

Löslich in Pyridin, schwer löslich in Eisessig und Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther und Wasser. Mit konz. Schwefelsäure: gelbgrüne Halochromie.

37,03 mg Subst. — 2,14 ccm N_2(t=20°, p=755°)
$C_{20}H_{15}O_2N_2ClO_4$: Ber. 6,76% N Gef. 6,66% N

3,4-Methyldioxyphenyl-methylperimidinalkin.

Das Perchlorat löst man in der Hitze in Pyridin und kocht einige Minuten auf. Nach Zugabe von Wasser fallen kleine Nadeln aus, die abfiltriert und getrocknet werden. Aus Methanol kristallisieren rote Nadeln in der Kälte aus.

F = 237°.

Leicht löslich in Eisessig, Pyridin, Alkohol, Benzol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser, mit konz. Schwefelsäure: gelbe Halochromie.

16,54 mg Subst. — 7,36 mg H_2O + 43,66 mg CO_2.
$C_{20}H_{16}O_3N_2$: Ber. C = 72,28% Gef. C = 71,99%
H = 4,82% H = 4,98%

Phenyl-methylperimidinalkin und Phosphoroxychlorid.

Eine Probe des Kondensationsproduktes aus Methylperimidin und Benzaldehyd wurde durch kurzes Erhitzen in Phosphoroxychlorid gelöst und die rote Lösung über Nacht stehen lassen. Am anderen Morgen übergoß man mit Wasser. Es bildete sich unter Zersetzung des Phosphoroxychlorids ein roter Niederschlag, der abfiltriert wurde.

F = 318—19°. (Enthielt Chlor.)

Leicht löslich in Pyridin, Alkohol, Eisessig mit roter Farbe. Unlöslich in Benzol, Äther und Wasser, mit konz. Schwefelsäure: gelb-grüne Halochromie.

Die Substanz wurde in Pyridin gelöst und kurze Zeit aufgekocht. Nach Zugabe von Wasser bildeten sich rote Nadeln, die abfiltriert, getrocknet und in Benzol aufgenommen wurden. Nach dem Eindampfen der Lösung blieben rote Kristalle zurück.

F. = 182°. (Phenyl-methylperimidinalkin.)

2-Nitrophenyl-methylperimidinalkin- und Benzoylchlorid.

0,2 g des Kondensationsproduktes aus Methylperimidin und o-Nitrobenzaldehyd wurden in trocknem Benzol gelöst und 0,1 g Benzoylchlorid hinzugegeben. Die Lösung wurde etwa 1 Std. auf dem Wasserbad gekocht. Es bildete sich ein roter amorpher Niederschlag. Dieser wurde mit Benzol gewaschen und auf Ton getrocknet. Die Beilsteinprobe zeigte, daß die Substanz Chlor enthielt.

F = oberhalb von 400°.

Leicht löslich in Eisessig, Pyridin, Alkohol mit roter Farbe, unlöslich in Benzol, Äther und Wasser. Mit konz. Schwefelsäure: rotbraune Halochromie.

Eine Probe der Substanz wurde in Pyridin gelöst und einige Minuten leicht aufgekocht. Nach Zugabe von Wasser bis zur bleibenden Trübung kristallisierten rot-violette Nadeln aus. Sie wurden aus wenig Methanol umkristallisiert.

F = 205°. (2-Nitrophenyl-methylperimidinalkin.)

4-Acetoxy-3-methoxyphenyl-methylperimidinalkin und Benzoylchlorid.

0,4 g des Kondensationsproduktes aus Methylperimidin und Vanillin wurden in trocknem Benzol durch Erhitzen gelöst und zu der heißen Lösung 0,1 g Benzoylchlorid hinzugefügt. Die Lösung trübte sich. Nach ½ Std. Erhitzen war ein roter amorpher Niederschlag entstanden, der abfiltriert und mit Benzol gut ausgewaschen wurde.

F = 255—6°. Die Substanz enthielt Chlor.

Leicht löslich in Pyridin, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Benzol, Äther und Wasser, mit konz. Schwefelsäure: rote Lösung.

Eine Probe wurde in Pyridin gelöst und kurze Zeit aufgekocht. Nach Zugabe von Wasser bis zur bleibenden Trübung entstand ein roter amorpher Niederschlag, der durch Umfällen aus Methanol/Wasser kristallin erhalten werden konnte. Rote Kristalle F = 151°. (Alkin aus Methylperimidin und Vanillin.)

Perchlorat aus 1,8 Naphtylendiamin und o-Nitrozimtsäurechlorid.

0,8 g 1,8-Naphtylendiamin werden in Benzol gelöst. Zu der heißen Lösung wird eine solche von 1 g o-Nitrozimtsäurechlorid gegeben. Es entsteht sofort ein rot-brauner Niederschlag, der nach kurzem Aufkochen abfiltriert und getrocknet wird. Er wird in Ameisensäure in der Hitze gelöst und mit etwas 60%iger Überchlorsäure als Perchlorat gefällt. Umkristallisiert wird aus Ameisensäure. Braunrote Nadeln. Zersp. = 319° (identisch mit Perchlorat aus Methylperimidin und o-Nitrobenzaldehyd).

Löslich in Pyridin und Alkohol mit weinroter Farbe, schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol und Wasser. Mit konz. Schwefelsäure: rot-orange Halochromie.

2-Nitrophenyl-methylperimidinalkin.

Obiges Perchlorat löst man in der Hitze in Pyridin und kocht einige Minuten leicht auf. Mit Wasser erhält man nach kurzer Zeit

rot-braune Nadeln, die aus Methanol Wasser umgefällt werden. F = 205°. Aus Benzol: F = 205°.

Mischschmelzpunkt mit dem Produkt aus Methylperimidin und o-Nitrobenzaldehyd zeigt keine Depression.

Leicht löslich in Pyridin, Eisessig, Alkohol, Benzol und Äther mit weinroter Farbe, unlöslich in Wasser, mit konz. Schwefelsäure: Gelbfärbung.

Perchlorat aus Dimethylperimidin und Vanillin.

1,8 g Dimethylperimidin und 2 g Vanillin werden in 8 ccm Essigsäure-Anhydrid gelöst. Die intensiv rote Lösung wird kurze Zeit erhitzt und dann einige Zeit stehen gelassen. Nach Zugabe von einigen Tropfen Äther fällt ein rotes öliges Produkt aus, das in Eisessig aufgenommen wird. In der Hitze gibt man Überchlorsäure zu. Beim Erkalten fällt das Perchlorat als rotes Pulver aus. Es wird mit Eisessig umgelöst. Hellrotes Pulver. Zersp. = 220—3°.

Leicht löslich in Pyridin mit roter Farbe, schlecht löslich in Eisessig und Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther und Wasser. Mit konz. Schwefelsäure: grüne Halochromie.

4-Acetoxy-3-methoxyphenyl-dimethylperimidinalkin.

Das Perchlorat löst man in Pyridin und kocht einige Zeit leicht auf. Nach Zugabe von Wasser fällt ein roter kristalliner Niederschlag aus, der in Methanol umkristallisiert wird. Hellrote Prismen. F = 211°.

Leicht löslich in Eisessig, Pyridin, Alkohol, Benzol und Äther mit orange-roter Farbe, in Wasser unlöslich. Mit konz. Schwefelsäure: orange Lösung.

19,89 mg Subst. — 10,30 mg H_2O + 51,65 mg CO_2.

$C_{23}H_{22}O_4N_2$: Ber. C = 70,78% Gef. C = 70,82%
H = 5,64% H = 5,79%

Perchlorat aus Dimethylperimidin und o-Nitrobenzaldehyd.

1,8 Dimethylperimidin und 1,8 g o-Nitrobenzaldehyd werden mit 8 ccm Essigsäure-Anhydrid bis zur Lösung erhitzt und einige Minuten aufgekocht. Man läßt einige Stunden stehen, saugt dann den entstandenen Niederschlag ab und löst ihn in Eisessig auf. Zu der Lösung gibt man in der Hitze etwas 60%ige Überchlorsäure. Es bildet sich sofort ein Niederschlag, der abfiltriert und auf Ton getrocknet wird. Durch Umkristallisieren aus Nitromethan erhält man das Perchlorat in Form von schönen dunkelroten Nadeln. Zersp. = 274°.

Leicht löslich in Pyridin und Nitromethan mit weinroter Farbe, schlecht löslich in Eisessig, unlöslich in Alkohol, Benzol, Äther und Wasser. Mit konz. Schwefelsäure: orange-rote Halochromie.

57,78 mg Subst. — 5,03 ccm N_2(t=20°, p=753 mm)
$C_{20}H_{16}O_2N_3/ClO_4$: Ber. 9,78% Gef. 10,01%.

Säureabspaltungprodukt aus obigem Perchlorat.

Das Perchlorat löst man in der Hitze in Pyridin und kocht einige Zeit leicht auf. Nach Zugabe von Wasser fällt nach kurzer Zeit das Säureabspaltungsprodukt in schönen braun-roten Nadeln aus. Es wird aus Methanol umkristallisiert.

F = 178°.

Leicht löslich in Pyridin, Alkohol, Eisessig, Benzol mit roter Farbe, in Äther schlecht löslich, unlöslich in Wasser. Mit konz. Schwefelsäure: gelb-braune Halochromie.

20,15 mg Subst. — 7,93 mg H_2O + 52,52 mg CO_2
19,46 mg Subst. — 2,07 ccm N_2(t=22°, p=766 mm)

$C_{20}H_{15}N_3O_2$. 1/2 H_2O:	Ber. C = 71,05%	Gef. C = 71,08%
	H = 4,73%	H = 4,61%
	N = 12,42%	N = 12,36%

Perchlorat aus Dimethylperimidin und Benzaldehyd.

1,8 g Dimethylperimidin und 2 g Benzaldehyd werden in 5 ccm Essigsäure-Anhydrid durch Erwärmung zur Lösung gebracht und einige Minuten erhitzt. Die tiefrote Lösung versetzt man nach dem Erkalten mit einigen Tropfen Äther und läßt über Nacht stehen. Am anderen Morgen filtriert man den entstandenen amorphen Niederschlag ab, löst ihn in Eisessig und fügt in der Hitze Überchlorsäure hinzu. Beim Erkalten fällt das Perchlorat amorph als rotes Pulver aus. Es wird aus Eisessig umgelöst.

Zersp. = 212—4°.

Leicht löslich in Pyridin mit roter Farbe, schlecht löslich in Eisessig und Methanol, unlöslich in Benzol, Äther und Wasser. Mit konz. Schwefelsäure: grüne Halochromie.

30,60 mg Subst. — 1,98 ccm N_2(t=21°, p=763 mm)
$C_{20}H_{17}N_2/ClO_4$: Ber. 7,30% Gef. 7,49%.

Perchlorat aus Dimethylperimidin und Salicylaldehyd.

1,8 g Dimethylperimidin und 2 g Salicylaldehyd werden mit 5 ccm Essigsäure-Anhydrid zur Lösung gebracht und etwa 5 Min. leicht aufgekocht. Die tiefrote Lösung läßt man nach Zugabe von einigen Tropfen Äther über Nacht stehen. Der ölige Niederschlag wird in Eisessig durch Erhitzen gelöst und die Lösung in der Hitze mit einigen Tropfen Überchlorsäure versetzt. Das Perchlorat fällt als braunrotes Pulver aus. Es wird aus Eisessig umgelöst.

Zersp. = 235—8°.

Leicht löslich in Pyridin mit roter Farbe, schwer löslich in Eisessig und Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther und Wasser. Mit konz. Schwefelsäure: grüne Halochromie.

41,98 mg Subst. —2,06 ccm N_2(t=21°, p=763°)
$C_{22}H_{19}O_2N_2/ClO_4 . CH_3COOH$: Ber. 5,57% Gef. 5,70%.

Perchlorat aus Dimethylperimidin und Piperonal.

1,8 g Dimethylperimidin und 2 g Piperonal werden in 8 ccm Essigsäure-Anhydrid durch Erwärmen gelöst und kurze Zeit erhitzt. Die tiefrote Lösung läßt man einige Zeit stehen und fällt dann das Reaktionsprodukt durch Zugabe einiger Tropfen Äther. Es scheidet sich als rotes öliges Produkt aus. Man löst durch Erwärmen in Eisessig und gibt in der Hitze 1 ccm Überchlorsäure zu. Das Perchlorat fällt als körniger Niederschlag aus, der aus Eisessig umgelöst wird. Dunkelrotes Pulver. Zersp. = 260—1°.

Leicht löslich in Pyridin, schlecht in Eisessig und Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther und Wasser. Mit konz. Schwefelsäure: grüne Halochromie.

43,51 mg Subst. — 2,48 ccm N_2(t=21°, p=753 mm)
$C_{21}H_{17}O_2N_2/ClO_4$: Ber. 6,53% Gef. 6,53%.

LITERATUR-VERZEICHNIS.

1. Siehe hierzu: Diss. O. Riester, Bonn 1937, S. 5. R. Wizinger: Org. Farbstoffe, Bonn 1933 XIV—XVI.
2. W. Dieterle und O. Riester: Veröffentlichungen des Zentral-Laboratoriums der photorgr. Abteilung „Agfa" Band V. 1937.
3. Nach W. König, J. f. pr. Chem. 109, 324 u. ff.
4. Ber. 39 (3) 3027.
5. Ber. 34, 938.
6. J. f. pr. Chem. 74, 57.
7. Ber. 16, 488.
8. F. Sachs: Ann. 365, 83.
9. B. Cyriax: Diss. Bonn 1936. S. 9 u. ff.
10. F. Sachs: Ber. 42, 3677.
11. C. 1902, II 940.
12. Ann. 301, 128.
13. Ber. 37, 165.
14. Ber. 37, 164—166.
15. Ber. 33, 3478.
16. Ber. 40, 1344.
17. Ber. 13, 3124.
18. Ber. 44, 3726.
19. C. 1925, II 1853.

LEBENSLAUF.

Am 13. Juli 1912 wurde ich, Kurt Hess, ev. Konf., als Sohn des Weingutsbesitzers Wilhelm Hess und seiner Ehefrau Hermine, geb. Frölich, in Winningen (Mosel) geboren. Nach sechsjährigem Besuch der Volksschule meines Heimatortes, besuchte ich von Ostern 1924 bis Ostern 1929 die Realschule zu Koblenz, von Ostern 1929 bis zur Reifeprüfung Ostern 1932 die städt. Oberrealschule zu Ffm-Höchst. Vom Sommersemester 1932 studierte ich Chemie, Physik und Mineralogie an der Universität Bonn. Hier bestand ich im Sommersemester 1934 das 1. und im Sommersemester 1936 das 2. Verbandsexamen. Seit Mai 1936 beschäftigte ich mich mit vorliegender Dissertation, die ich im Februar 1938 abschloß. Im Wintersemester 1937/38 war ich Hilfsassistent im chemischen Praktikum für Mediziner.

Tag der mündlichen Prüfung: 27. April 1938.